

539.143.43

## ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ВАН-ФЛЕКОВСКИХ ПАРАМАГНЕТИКАХ

Л. К. Аминов, М. А. Теплов

### СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	51
1. Основные свойства ван-флековских парамагнетиков и их применение в технике сверхнизких температур . . . . .	51
а) Электронный и ядерный парамагнетизм . . . . .	55
б) Особенности ядерного магнитного резонанса . . . . .	58
в) Ядерное магнитное охлаждение . . . . .	59
2. Спин-спиновые взаимодействия . . . . .	59
а) Взаимодействие 4f-электронов с ядрами диамагнитных лигандов . . . . .	59
б) Взаимодействие ядер ван-флековских ионов друг с другом . . . . .	61
в) Взаимодействие ядер ван-флековских ионов с ядрами диамагнитных лигандов и с примесными парамагнитными ионами . . . . .	62
г) Уширение линий ядерного резонанса ван-флековских ионов . . . . .	63
д) Перенос тепловых возбуждений 4f-электронов . . . . .	65
3. Ядерная магнитная релаксация . . . . .	67
а) Форма резонансных линий в адиабатических условиях . . . . .	67
б) Релаксация ядер редкоземельных ионов при быстрых флуктуациях сверх- тонких полей . . . . .	70
в) Релаксация ядер диамагнитных атомов . . . . .	74
г) Релаксация через парамагнитные примеси . . . . .	75
д) Однофононные релаксационные процессы и ядерный акустический резонанс . . . . .	77
Заключение . . . . .	79
Список литературы . . . . .	80

### ВВЕДЕНИЕ

Парамагнетизм Ван-Флека столь же универсален, как и диамагнетизм, однако формы, в которых он проявляется в реальных физических системах, гораздо более разнообразны. Энергетический спектр системы в грубых своих чертах определяется взаимодействиями, намного превышающими магнитные, и эффект Зеемана обычно рассчитывают с помощью теории возмущений. Если диамагнетизм — проявление квадратичной по внешнему магнитному полю энергии системы, то ван-флековский парамагнетизм — проявление линейных по полю членов во втором приближении теории возмущений. Разнообразие спектров нулевого порядка предопределяет громадный диапазон возможных величин ван-флековского парамагнетизма. Ван-флековскими парамагнетиками принято называть вещества, которые в основном электронном состоянии не обладают магнитным моментом, но парамагнитная восприимчивость которых намного превосходит диамагнитную. Ярким примером ван-флековских парамагнетиков являются кристаллы, содержащие ионы редких земель с четным числом электронов на незаполненных 4f-оболочках —  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ . Основной мультиплет этих ионов  $^{2S+1}L_J$  часто расщепляется кристаллическим полем так, что нижними уровнями оказываются синглет или немагнитный дублет, а возбужденные уровни отделены от основного интервалами порядка  $10 \div 100 \text{ см}^{-1}$ . Изотопы

$^{141}\text{Pr}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{169}\text{Tm}$  имеют 100% -ную распространенность и ненулевой ядерный спин, поэтому соединения этих элементов обладают не только электронным магнетизмом, но и ядерным. Парамагнитные («химические») сдвиги линий ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в таких системах, как правило, сильно анизотропны и достигают громадных величин вплоть до сотен. Это приводит к интересным особенностям магнитного резонанса ядер редкоземельных (РЗ) ионов, позволяющим классифицировать его как явление, промежуточное между обычными ЯМР и ЭПР.

Впервые на указанные особенности обратил внимание С.А. Альтшулер, по предложению которого Зариновым были выполнены расчеты характеристик ЯМР ван-флековских систем<sup>1</sup>. Независимо Эллиот<sup>2</sup> произвел расчет спектра  $^{154}\text{Eu}$  и  $^{153}\text{Eu}$  в этилсульфате европия. Экспериментально резонанс вначале был наблюден на примесных ионах  $^{51}\text{V}^{3+}$  в корунде<sup>3</sup>. ЯМР РЗ ионов в синглетном состоянии впервые был обнаружен в 1967 г.<sup>4</sup> Альтшулер указал также на перспективность использования ван-флековских парамагнетиков для получения сверхнизких температур<sup>5</sup>. Реализация этого предложения Андресом и Бухером на интерметаллических соединениях редких земель<sup>6, 7</sup> привлекла дополнительное внимание физиков к этому классу веществ. И если раньше систематические исследования ЯМР ван-флековских парамагнетиков были ограничены рамками Казанского университета<sup>1, 3-5, 8-15</sup>, то в настоящее время он изучается уже в целом ряде научных центров, специализирующихся в области магнетизма и низких температур (см., например, <sup>16-21</sup>).

Характерная для РЗ ионов картина штарковского расщепления основного мультиплета в кристаллическом поле — совокупность тесно расположенных уровней с интервалами  $\sim 10-100 \text{ см}^{-1}$  — приводит и к ряду других особенностей редкоземельных соединений, в частности структурным неустойчивостям в области низких температур. Неустойчивости эти проявляются в виде кооперативных эффектов Яна — Теллера (см. обзор<sup>22</sup>), в виде гигантской магнитострикции ряда кристаллов<sup>23, 24</sup>, аномалии упругих постоянных<sup>25-27</sup>, наконец, в форме своеобразных полевых и температурных зависимостей ширины линий ЭПР примесных ионов<sup>28, 29</sup>. Естественно, спектры ЯМР и релаксационные характеристики редкоземельных ван-флековских парамагнетиков несут отпечаток всей богатой физики рассматриваемых материалов, и корректная интерпретация результатов исследований методом ЯМР приобретает, таким образом, широкий физический интерес.

Работы последних лет позволили с единой точки зрения осмыслить общую картину ядерного магнитного резонанса и релаксации в диэлектрических системах с синглетным основным состоянием. Ключевым элементом картины являются флуктуирующие сверхтонкие взаимодействия ядер с 4f-электронами незаполненных оболочек РЗ ионов. Изложению сложившихся к настоящему времени представлений в этой области и посвящен настоящий обзор. Инициатором и руководителем всех исследований, результаты которых легли в основу обзора, был член-корреспондент АН СССР Семен Александрович Альтшулер. В первом разделе обзора рассмотрены, главным образом, вопросы, связанные с формированием спектров ЯМР собственных ядер РЗ ионов с синглетным основным уровнем (в дальнейшем для краткости мы будем называть такие ионы «ван-флековскими»). Здесь изложены основные физические идеи и даны иллюстрации самых ярких особенностей явления. Второй раздел посвящен анализу различных взаимодействий, вызывающих уширение резонансных линий. В третьем разделе рассмотрены уширение линий ЯМР и спин-решеточная релаксация, обусловленные быстрой флуктуацией сверхтонких взаимодействий вследствие, главным образом, миграции электронных возбуждений системы. Изучены также другие релаксационные механизмы.

Поскольку наша цель состоит в выявлении главных особенностей спектров ЯМР и релаксационных характеристик ван-флековских ионов, мы сознательно ограничим себя в выборе конкретных объектов исследования

и рассмотрим два кристалла, в которых эти особенности выражены наиболее ярко — этилсульфат  $\text{Tm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{TmES}$ ) и двойной фторид лития-тулия  $\text{LiTmF}_4$ . По ряду причин этот выбор наилучшим образом отвечает поставленной цели. Во-первых, кристаллы  $\text{TmES}$  и  $\text{LiTmF}_4$  являются диэлектриками, поэтому мы будем свободны от необходимости учитывать эффекты, обусловленные электронами проводимости. Во-вторых, они обладают довольно высокой симметрией (тригональной и тетрагональной соответственно) и структура их детально изучена. В-третьих, кристаллическое электрическое поле, действующее на ионы  $\text{Tm}^{3+}$ , также обладает достаточно высокой симметрией, уровни энергии и волновые функции ионов  $\text{Tm}^{3+}$  хорошо известны. В-четвертых, ядро  $^{169}\text{Tm}$  не имеет электрического квадрупольного момента; это позволит нам избежать ненужных осложнений, связанных с эффектами квадрупольного взаимодействия. Указанные обстоятельства позволяют максимально точно определить степень достоверности теоретических моделей. Приводимая для выбранных соединений подробная процедура вычислений применима к любым диэлектрикам. Что касается интерметаллических ван-флековских парамагнетиков, качественная картина явления в них остается той же, однако РЗ ионы здесь связаны, в основном, косвенным обменом через электроны проводимости, и это затрудняет точные количественные оценки. Читателей, интересующихся деталями спектров ЯМР ван-флековских ионов в диэлектрических кристаллах, мы отсылаем к оригинальным статьям:  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  <sup>4, 11, 30-32</sup>,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  <sup>30</sup>,  $\text{Pr}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  <sup>30</sup>,  $\text{PrF}_3$  <sup>20, 33</sup>,  $\text{PrAlO}_3$  <sup>34</sup>,  $\text{PrVO}_4$  <sup>35, 36</sup>,  $\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6$  <sup>37</sup>,  $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$  <sup>37</sup>,  $\text{HoVO}_4$  <sup>38</sup>,  $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$  <sup>39</sup>,  $\text{Tm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  <sup>40</sup>,  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  <sup>41</sup>,  $\text{TmVO}_4$  <sup>42-44</sup>,  $\text{TmPO}_4$  <sup>44-46</sup>,  $\text{Cs}_2\text{NaTmCl}_6$  <sup>37</sup>,  $\text{TmAsO}_4$  <sup>47</sup>. Сравнительно редкий случай, когда нижним уровнем является немагнитный дублет, реализуется в кубическом кристалле  $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$  <sup>48</sup>. Сведения о ЯМР в интерметаллических соединениях редких земель можно найти в работах <sup>49-55, 21</sup>.

# 1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВАН-ФЛЕКОВСКИХ ПАРАМАГНЕТИКОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНИКЕ СВЕРХНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

## а) Электронный и ядерный парамагнетизм

Вначале займемся вычислением намагниченности РЗ ван-флековских парамагнетиков. Запишем гамильтониан отдельно взятого ван-флековского иона в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}', \mathcal{H}' = \mathcal{H}_{ez} + \mathcal{H}_{IZ} + \mathcal{H}_{IJ} = g_J \mu_B \mathbf{HJ} - \gamma_I \hbar \mathbf{HI} + A_J \mathbf{JI}. \quad (1.1)$$

Гамильтониан  $\mathcal{H}_0$  определяет структуру электронных уровней энергии иона в отсутствие магнитного поля. Поскольку мы конкретно рассматриваем РЗ ионы, то достаточно ограничиться группой уровней, возникающих вследствие расщепления в кристаллическом поле основного мультиплета  $2S+1L_J$  свободного иона. Остальные мультиплеты, как правило, отделены от основного интервалами порядка  $10^4$ — $10^5$   $\text{см}^{-1}$ , а суммарное расщепление отдельных мультиплетов порядка  $10^3$   $\text{см}^{-1}$ . Именно это обстоятельство позволяет записать электронную зеемановскую энергию  $\mathcal{H}_{ez}$  и сверхтонкое взаимодействие  $\mathcal{H}_{IJ}$  в форме (1.1). Слагаемое  $\mathcal{H}_{IZ}$  возмущения  $\mathcal{H}'$  в (1.1) — зеемановская энергия ядра,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $g_J$  — фактор Ланде,  $\gamma_I$  — ядерное гиромагнитное отношение. Если спин ядра  $I > 1/2$ , то возмущение должно также включать квадрупольную энергию ядра  $\mathcal{H}_{IQ}$ ; она не меняет принципиально общую картину явления, но вносит количественные усложнения в расчеты, поэтому в дальнейшем мы не будем ее явно выписывать.

Энергетический спектр, определяемый  $\mathcal{H}_0$ , и соответствующие волновые функции (в  $JM_J$ -представлении) могут быть рассчитаны с помощью той или иной модели кристаллического поля или найдены из экспериментов. Типичным примером кристалла, в котором нижним электронным состоянием РЗ

иона оказывается синглет, служит этилсульфат тулия TmES; уровни энергии иона  $Tm^{3+}$  ( $^3H_6$ ) и волновые функции приведены в табл. I. Аналогичную

Таблица I

Уровни энергии и волновые функции иона  $Tm^{3+}$   
в кристалле этилсульфата тулия  $Tm(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  <sup>56</sup>

Энергия, $cm^{-1}$		Волновые функции
Расчет *)	Эксперимент	
300,4	302,5	$0,707   +3 \rangle - 0,707   -3 \rangle$
273,6	274,0	$0,895   \pm 4 \rangle - 0,446   \mp 2 \rangle$
221,0	—	$0,697   +6 \rangle - 0,168   0 \rangle + 0,697   -6 \rangle$
214,8	—	$  s \rangle = 0,707   +6 \rangle - 0,707   -6 \rangle$
198,1	198,9	$  p_{12} \rangle = 0,953   \pm 5 \rangle - 0,305   \mp 1 \rangle$
157,1	157,3	$0,707   +3 \rangle + 0,707   -3 \rangle$
110,0	110,9	$0,446   \pm 4 \rangle + 0,895   \mp 2 \rangle$
31,3	32,1	$  d_{1,2} \rangle = 0,305   \pm 5 \rangle + 0,953   \mp 1 \rangle$
0	0	$  0 \rangle = 0,119   +6 \rangle + 0,986   0 \rangle + 0,119   -6 \rangle$

\*) С параметрами кристаллического поля  $C_2^0 = 130,5 \text{ см}^{-1}$ ,  $C_4^0 = -65,9 \text{ см}^{-1}$ ,  $C_6^0 = -28,6 \text{ см}^{-1}$ ,  $C_6^8 = 427,3 \text{ см}^{-1}$ .

таблицу для  $LiTmF$  можно найти в работах <sup>26</sup>, <sup>57</sup>. На рис. 1 изображен модельный электронно-ядерный спектр.

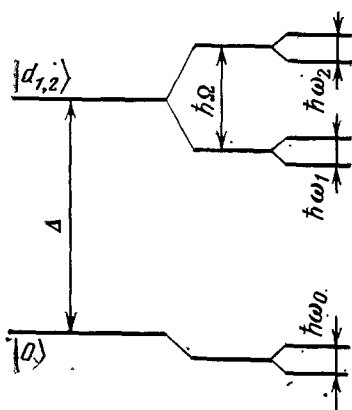


Рис. 1. Модельная схема электронно-ядерных уровней энергии

это основной синглет и дублет с энергией возмущения  $\Delta$  ( $= 32 \text{ см}^{-1}$  в TmES и  $LiTmF_4$ ). В магнитном поле дублет  $|d_{1,2}\rangle$  расщепляется (величина расщепления обозначена через  $\hbar\Omega$ ). Каждое слагаемое при учете ядерного спина ( $I = 1/2$ ) дважды вырождено, и включение сверхтонкого и зеемановского взаимодействий  $\mathcal{H}_{IJ}$  и  $\mathcal{H}_{IZ}$  приводит к последующему расщеплению электронно-ядерных состояний. Отметим, что рис. 1 напоминает модельные спектры, рассматриваемые в теории ядерного магнетизма при изучении связи ядерных спинов с электронными (см., например, <sup>58</sup>, <sup>59</sup>). Связь эта моделируется путем искусственного выделения пары спинов  $S = 1/2$  и  $I = 1/2$ . В ван-флековских системах такая пара выделяется естественным образом, и рис. 1 можно рассматривать как спектр электронно-ядерной пары с  $S=1$ ,  $I=1/2$  при наличии начального расщепления электронных состояний, описываемого гамильтонианом  $\Delta S_z^2$  с  $\Delta > 0$ .

Вычислим теперь равновесную намагниченность на один ион  $M = \text{Sp}(\rho M)$ , где  $\rho = \exp(-\beta_0 \mathcal{H}) / \text{Sp} \exp(-\beta_0 \mathcal{H})$  — матрица плотности системы,  $\beta_0 = 1/kT$ , оператор магнитного момента  $M = -g_I \mu_B J + \gamma_I \hbar I = M_J + \mu_I$ . Преобразуем выражение для среднего момента в соответствии с формулой Кубо <sup>60</sup>:

$$\exp[-\beta_0 (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}')] = \exp(-\beta_0 \mathcal{H}_0) \left[ 1 - \int_0^{\beta_0} d\lambda \mathcal{H}'(\lambda) + \int_0^{\beta_0} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \mathcal{H}'(\lambda_1) \mathcal{H}'(\lambda_2) - \dots \right],$$

где  $\mathcal{H}'(\lambda) = \exp(\lambda \mathcal{H}_0) \mathcal{H}' \exp(-\lambda \mathcal{H}_0) = g_J \mu_B \mathbf{HJ}(\lambda) + A_J \mathbf{IJ}(\lambda) - \gamma_I \hbar \mathbf{NI}$ . При не слишком низких температурах,  $kT \gg |\mathcal{H}'|$ , можно ограничиться начальными членами приведенного разложения. Так, электронная намагниченность в первом приближении равна

$$\mathbf{M}_H = \tilde{\chi} \mathbf{H}, \quad \chi_{\alpha\beta} = g_J^2 \mu_B^2 \int_0^{\beta_0} d\lambda \operatorname{Sp}(\rho_0 J_\beta(\lambda) J_\alpha),$$

где  $\rho_0$  — матрица плотности с невозмущенным гамильтонианом  $\mathcal{H}_0$ . Вычисляя след в представлении, в котором диагонально  $\mathcal{H}_0$ , получим отсюда формулу Ван-Флека для восприимчивости:

$$\chi_{\alpha\beta}^T = g_J^2 \mu_B^2 \left[ \sum_l \exp(-\beta_0 E_l^0) \right]^{-1} \sum_l [\beta_0 \left( \sum_{l'} \langle l | J_\alpha | l' \rangle \langle l' | J_\beta | l \rangle + \right. \\ \left. + \langle l | J_\alpha C_l J_\beta + J_\beta C_l J_\alpha | l \rangle \right] \exp(-\beta_0 E_l^0); \quad (1.2)$$

здесь

$$C_l = \sum_m \frac{|m\rangle \langle m|}{E_m^0 - E_l^0}, \quad (1.3)$$

$|l\rangle, |l'\rangle$  — состояния с одинаковой (невозмущенной) энергией  $E_l^0$ . Для систем с немагнитным основным состоянием формула пригодна и при очень низких температурах, когда заселен лишь основной уровень; для основного синглетного уровня в этом случае получаем не зависящую от температуры восприимчивость:

$$\chi_{\alpha\beta}^0 = g_J^2 \mu_B^2 T_{\alpha\beta}, \quad T_{\alpha\beta} = \langle 0 | J_\alpha C_0 J_\beta + J_\beta C_0 J_\alpha | 0 \rangle. \quad (1.4)$$

Величина ядерной намагниченности в первом приближении не отличается от обычной:  $\mathbf{m}_I^{(1)} = I(I+1) \gamma_I^2 \hbar^2 \beta_0 \mathbf{H}/3$ ; преобладающим может оказаться вклад второго приближения:

$$m_I^{(2)} = \frac{1}{3} \gamma_I \hbar A_J g_J \mu_B I(I+1) \times \\ \times \int_0^{\beta_0} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \operatorname{Sp} \{ \rho_0 [J_\beta(\lambda_1) J_\alpha(\lambda_2) + J_\alpha(\lambda_1) J_\beta(\lambda_2)] \} H_\beta.$$

Простые вычисления приводят к следующему выражению для ядерной намагниченности:

$$\mathbf{m}_I = \mathbf{m}_I^{(1)} + \mathbf{m}_I^{(2)} = \frac{\gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} \left( 1 + \frac{A_J}{g_J \mu_B \gamma_I \hbar} \tilde{\chi}^T \right) \mathbf{H}, \quad (1.5)$$

которое соответствует «усиленному» внешнему магнитному полю.

Вклады в  $\mathbf{M}_I = \operatorname{Sp}(\rho \mathbf{M}_I)$  во втором и третьем порядках представляют собой намагниченность, наведенную на электронных оболочках ядерными моментами. Такой двукратно усиленный магнетизм оказывается особенно заметным при очень низких температурах,  $|\mathcal{H}'| \gtrsim kT$ . При этом условии расчет намагниченности упрощается вследствие того, что заселены лишь ядерные подуровни основного электронного синглета. Энергия и собственные функции ядерного мультиплета приближенно рассчитываются следующим образом. Запишем электронное состояние во втором порядке по возмущению  $\mathcal{H}'$  <sup>61</sup>:

$$|\bar{0}\rangle = |0\rangle - P_\alpha C_0 J_\alpha |0\rangle - \frac{1}{2} |0\rangle P_\alpha P_\beta \langle 0 | J_\alpha C_0^2 J_\beta | 0 \rangle + \\ + P_\alpha P_\beta C_0 J_\alpha C_0 J_\beta |0\rangle - \gamma_I \hbar \mathbf{NI} P_\alpha C_0^2 J_\alpha |0\rangle;$$

здесь  $P_\alpha = g_J \mu_B H_\alpha + A_J I_\alpha$  и подразумевается суммирование по повторяющимся греческим индексам. Энергия системы в основном электронном состоянии в этом же приближении представляет собой эффективный

ядерный спиновый гамильтониан:

$$\begin{aligned} \langle \bar{0} | \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' | \bar{0} \rangle = \\ = E_0 - \gamma_I \hbar \mathbf{H} \mathbf{I} - g_J \mu_B A_J T_{\alpha\beta} H_{\alpha} I_{\beta} - \frac{1}{2} g_J^2 \mu_B^2 T_{\alpha\beta} H_{\alpha} H_{\beta} - \frac{1}{2} A_J^2 T_{\alpha\beta} I_{\alpha} I_{\beta}. \end{aligned}$$

Слагаемое, квадратичное по полю, дает общий сдвиг всех уровней мультиплета; слагаемое, квадратичное по спине  $I$ , при  $I = 1/2$  тоже сводится к постоянной величине ( $I_{\alpha} I_{\beta} \rightarrow 1/4 \delta_{\alpha\beta}$ ) и существенно лишь при  $I > 1/2$ , когда оно представляет собой так называемую «псевдоквадрупольную» добавку к квадрупольной энергии ядра <sup>62</sup>. При  $I = 1/2$  спиновый гамильтониан можно переписать в следующих формах:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_I = -\gamma_I \hbar \left( \delta_{\alpha\beta} + \frac{A_J g_J \mu_B}{\gamma_I \hbar} T_{\alpha\beta} \right) H_{\alpha} I_{\beta} = \\ = -\gamma_I \hbar \mathbf{H} (1 + \tilde{\alpha}) \mathbf{I} = -\hbar \tilde{\mathbf{H}} \mathbf{I} = -\gamma_I \hbar \mathbf{H}' \mathbf{I}; \end{aligned} \quad (1.6)$$

Рис. 2. Компоненты магнитного момента иона  $^{169}\text{Tm}^{3+}$  в кристалле  $\text{TmES}$ . Внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}_0$  составляет с осью  $c$  кристалла угол  $\theta = 1^\circ$ , эффективное (усиленное) поле на ядре  $\mathbf{H}'$  и ядерный момент  $\mathbf{m}_I$  — угол  $\theta' = 44^\circ$ , электронный (ван-Флековский) момент  $\mathbf{M}_H$  — угол  $74^\circ$ , электронно-ядерный момент  $\mathbf{M}_I$  —  $89^\circ$ .

здесь введены тензор парамагнитного сдвига ЯМР  $\tilde{\alpha}$ , тензор эффективного гиромагнитного отношения  $\gamma$  и усиленное магнитное поле  $\mathbf{H}'$ . Расщепление ядерного дублета при произвольной ориентации магнитного поля равно  $\hbar \omega_0 = \gamma_I \hbar H'$ ,  $H' = \sqrt{\mathbf{H}'^2}$ , а стационарные электронно-ядерные состояния могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} |\bar{0}1\rangle = N_1 |\bar{0}\rangle \left( \left| +\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{H'_x + iH'_y}{H'_z + H'} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right), \\ |\bar{0}2\rangle = N_2 |\bar{0}\rangle \left( \left| -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{H'_z - H'}{H'_x + iH'_y} \left| +\frac{1}{2} \right\rangle \right), \end{aligned} \quad (1.7)$$

где  $N_1, N_2$  — нормировочные множители. Полностью пренебрегая теперь населенностью других электронно-ядерных состояний, кроме (1.7), получим после некоторых вычислений следующие выражения для намагниченности:

$$\begin{aligned} \mathbf{M} = \mathbf{m}_I + \mathbf{M}_J, \quad \mathbf{M}_J = \mathbf{M}_H + \mathbf{M}_I, \\ \mathbf{m}_I = \frac{\gamma_I \hbar}{2} \left( 1 + \frac{A_J g_J \mu_B}{\gamma_I \hbar} \tilde{T} \right) \frac{\mathbf{H}}{H'} \text{th} \frac{\gamma_I \hbar H'}{2kT}, \end{aligned} \quad (1.8)$$

$$\mathbf{M}_H = g_J^2 \mu_B^2 \tilde{T} \mathbf{H} = \tilde{\chi}^0 \mathbf{H}, \quad (1.9)$$

$$\mathbf{M}_I = \frac{A_J g_J \mu_B}{\gamma_I \hbar} \tilde{T} \mathbf{m}_I = \frac{1}{2} A_J g_J \mu_B \tilde{T} \left( 1 + \frac{A_J g_J \mu_B}{\gamma_I \hbar} \tilde{T} \right) \frac{\mathbf{H}}{H'} \text{th} \frac{\gamma_I \hbar H'}{2kT}. \quad (1.10)$$

$\mathbf{m}_I$  при  $kT \gg \hbar \omega_0$ , как и следовало ожидать, совпадает с (1.5), направление  $\mathbf{m}_I$  (согласно (1.6)) — это также ось квантования  $Z$  ядерного спина, и направление эффективного «усиленного» поля  $\mathbf{H}'$  в общем случае отличается от направления ван-Флековской намагниченности  $\mathbf{M}_H$ . Обычно  $\mathbf{M}_H$  намного превосходит все остальные вклады, но, как отметил Блини <sup>63</sup>, при сверхнизких температурах, когда ядерная спиновая система заметно поляризуется даже слабым магнитным полем, возможно преобладание  $\mathbf{M}_I$ . Для кристаллов с осевой симметрией все составляющие  $\mathbf{M}$  лежат в плоскости, содержащей ось симметрии и направление магнитного поля. Рис. 2 иллюстрирует «вектор» этих составляющих для этилсульфата тулия при ориентации внешнего поля под углом  $1^\circ$  к оси  $c$ . При осевой симметрии тензор парамагнитного

сдвига имеет две независимые компоненты (в главных осях —  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$ ). Часть намагниченности, обязанная ядерному спину, при  $\hbar\omega_0 \ll kT \ll \Delta$  подчиняется обычному закону Кюри

$$M_{Ij} + m_{Ij} = \frac{\gamma_I^2 \hbar^2}{4kT} (1 + \alpha_j)^2 H_j,$$

который соответствует «усиленному» ядерному магнитному моменту  $\gamma_I \hbar (1 + \tilde{\alpha}) I$ .

#### б) Особенности ядерного магнитного резонанса

Перейдем к более детальному рассмотрению особенностей ЯМР ван-флековских парамагнетиков на примере TmES и LiTmF<sub>4</sub>. В рамках второго приближения теории возмущений, использованного в разделе 1а) гл. 1, спиновый гамильтониан ядер тулия в обоих кристаллах можно представить в простой форме:

$$\mathcal{H}_I = -\gamma_{\perp} \hbar H (I_x \sin \theta \cos \varphi + I_y \sin \theta \sin \varphi) - \gamma_{\parallel} \hbar H I_z \cos \theta, \quad (1.11)$$

где  $\theta$  и  $\varphi$  — полярные углы вектора  $\mathbf{H}$  в системе главных осей тензора  $\gamma$ . Измерения ЯМР тулия в TmES при температурах 1,6–4,2 К показывают<sup>64, 65, 77</sup>, что параметры спинowego гамильтониана (1.11) отличаются более чем в 50 раз:

$$\begin{aligned} \left| \frac{\gamma_{\parallel}}{2\pi} \right| &= 0,4802 \text{ (5) кГц/Э}, \\ \left| \frac{\gamma_{\perp}}{2\pi} \right| &= 26,12 \text{ (10) кГц/Э}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

(в LiTmF<sub>4</sub><sup>66, 67</sup> аналогичные параметры равны соответственно 0,965 и 24,11 кГц/Э). Из-за чрезвычайно сильной анизотропии эффективного гиромагнитного отношения установка ориентации внешнего поля  $\mathbf{H}$  вдоль оси  $c$  кристалла TmES весьма сложна. Об этом можно судить по угловой зависимости резонансного поля при фиксированной частоте спектрометра (рис. 3). Достигнуть вершины пика  $H_{\text{рез}}$  при  $\theta = 0$  практически можно только путем тщательной юстировки наклона криостата в межполюсном зазоре электромагнита. Принимая магнитный момент ядра тулия равным  $-0,231 \mu_N$ <sup>62</sup> ( $\mu_N$  — ядерный магнетон), находим вначале гиромагнитное отношение  $\gamma_I/2\pi = -0,352$  кГц/Э, а затем, используя (1.6) и (1.12), — главные значения тензора парамагнитного сдвига ЯМР при гелиевых температурах:

$$\alpha_{\parallel} = 0,364 \text{ (2)}, \quad \alpha_{\perp} = 73,2 \text{ (3)}. \quad (1.13)$$

Причина столь сильной анизотропии восприимчивости очевидна (см. (1.4) и табл. I): продольное поле (оператор  $J_z$ ) примешивает к основному синглету  $|0\rangle$  только высоколежащее состояние  $|s\rangle$ , тогда как поперечное поле (оператор  $J_x$ ) связывает  $|0\rangle$  с ближайшим возбужденным состоянием — дублетом  $|d_{1,2}\rangle$ .

Заметим, что поперечная составляющая ван-флековской восприимчивости  $\chi_{\perp}^0$ , вообще говоря, зависит от ориентации магнитного поля в плоскости, перпендикулярной оси  $c$  кристалла. Эта зависимость обязана анизотропии электронного зеемановского взаимодействия (не учтенный нами эффект

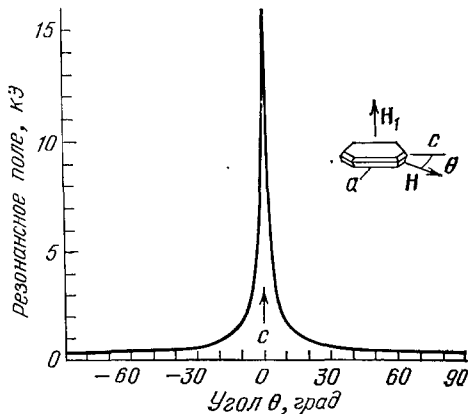


Рис. 3. Угловая зависимость резонансного магнитного поля для ядер  $^{169}\text{Tm}$  в кристалле TmES.

Температура 4,2 К, резонансная частота 7,5 МГц

4-го порядка) и магнитострикционной деформации (эффект 3-го порядка). Оба эффекта квадратичны по магнитному полю и в сильных полях легко обнаруживаются нерезонансными методами ( $\text{TmPO}_4$  <sup>68</sup>). В слабых же полях угловую зависимость удалось зарегистрировать только методом ЯМР ( $\text{LiTmF}_4$  <sup>69</sup>).

Критерием точности установки ориентации  $\mathbf{H}$  вдоль оси  $c$  кристалла  $\text{TmES}$  является не только максимум резонансного поля, но и минимум

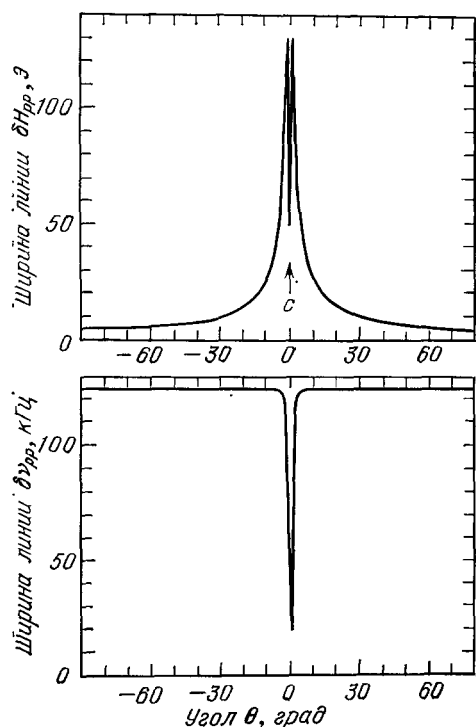


Рис. 4. Угловая зависимость ширины резонансной линии ядер  $^{169}\text{Tm}$  в  $\text{TmES}$ . Температура 4,2 К, резонансная частота 3,9 МГц

ЯМР тулия в  $\text{TmES}$  остается постоянным в широком интервале углов  $\theta$  и лишь вблизи точной ориентации  $\mathbf{H} \parallel c$  резко падает. Понятно, что и дипольная ширина линии должна быть при этом минимальной <sup>71, 73</sup>, ибо разброс ларморовских частот ядер тулия определяется не только локальными полями от магнитных частиц (ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , ядер  $^1\text{H}$  и парамагнитных примесей), но и величиной эффективного гиромагнитного отношения, которая становится очень малой при  $\theta = 0$ . Мы не станем углубляться здесь в детальный анализ причин уширения линий ЯМР (этому посвящен раздел 2), а отметим только, что при низких температурах громадные электронные магнитные моменты  $\mathbf{M}_H$ , одинаковые по величине и направлению у всех ван-флековских ионов, совершенно не оказывают влияния на ширину резонансных линий, и условия для наблюдения различных резонансов (в том числе ЯМР диамагнитных атомов <sup>73-76</sup> и ЭПР примесных парамагнитных центров <sup>76</sup>) оказываются почти такими же, как и в диамагнитных кристаллах.

При повышенных температурах в кристалле устанавливается режим быстрых скачков между состояниями 4f-оболочки, и ядро испытывает кратковременные воздействия других сверхтонких полей, создаваемых термически возбужденными электронами. Теперь вместо одной частоты прецессии ядерного спина появляется спектр частот. При достаточно быстрой смене электронных состояний мы по-прежнему будем наблюдать одну линию, однако эта линия испытает дополнительный сдвиг, если упомянутый спектр не

ширины линии ЯМР (рис. 4). Ширина линии  $\delta H$ , измеряемая в эрстедах, монотонно увеличивается при переходе от перпендикулярной ориентации к параллельной как  $1/\sin \theta$ ; это означает, что ширина линии  $\delta \nu$  в частотных единицах остается постоянной при углах  $\theta$  от 90 до 3°. В интервале углов от 3° до 0 происходит резкое сужение линии. Такая угловая зависимость ширины линии известна в ЭПР. <sup>70</sup> Важную роль в уширении линий ЭПР играют локальные напряжения в кристаллах, приводящие к разбросу значений  $g$ -тензоров и «блужданию» осей кристаллического поля. Поскольку парамагнитный сдвиг ЯМР непосредственно связан со штарковскими расщеплениями электронных уровней энергии, вклад в ширину линии ЯМР, вносимый дефектами кристаллической структуры, и в нашем случае играет важную роль. Главной причиной неоднородного уширения оказывается разброс величин перпендикулярной составляющей сдвига  $\alpha_{\perp}$  из-за локальных искажений симметрии кристаллического электрического поля <sup>64, 67, 71-73</sup>. В силу неравенства  $|\gamma_{\perp}| \gg |\gamma_{\parallel}|$  неоднородный вклад в ширину линии



симметричен относительно частоты ЯМР ван-флековских ионов в синглетном состоянии. Впервые такого рода температурную зависимость сдвига ЯМР  $\tilde{\alpha}^T$  наблюдал Джонс <sup>49</sup>, исследовавший интерметаллические соединения празеодима и тулия. Позже этот эффект был обнаружен в диэлектрических соединениях тулия <sup>64, 66</sup>, празеодима <sup>38</sup> и гольмия <sup>39</sup>. Во всех работах при интерпретации экспериментальных данных использовалось соотношение пропорциональности  $\tilde{\alpha}^T \sim \tilde{\chi}^T$ , основанное на интуитивной замене среднего по времени значения сверхтонкого магнитного поля на ядре средним статистическим. Как показывает опыт (см. рис. 5), такой простой подход, подразумевающий быстрые релаксационные переходы между уровнями энергии парамагнитного иона, обеспечивает хорошие результаты. В гл. 3 мы дадим ему строгое обоснование.

Температурно-зависимый сдвиг резонансной линии неразрывно связан с временами ядерной магнитной релаксации и шириной линии. Если при низких температурах ширина линии определяется, в основном, коллективными взаимодействиями, то с повышением температуры возрастает роль внутриатомной электронно-ядерной связи. Флуктуирующее сверхтонкое магнитное поле на ядре обычно имеет составляющие, перпендикулярные внешнему магнитному полю. В спектре Фурье этих составляющих присутствуют компоненты резонансных частот, которые индуцируют переходы между ядерными уровнями энергии, т. е. ядерную релаксацию. Существует глубокая аналогия между рассматриваемой здесь ситуацией и явлением ЯМР в жидкостях. Форма гамильтониана флуктуирующего сверхтонкого взаимодействия  $AJ(t)$  I свидетельствует о наличии своеобразной «скалярной релаксации второго рода» <sup>58</sup>. Центральным в этой задаче является вопрос о времени корреляции флуктуационного процесса, которое, как показано в разделе 3, совпадает с временем жизни ван-флековского иона на возбужденном электронном уровне <sup>77, 78</sup>. В магнитно-разбавленных кристаллах время жизни электронного возбуждения обычно лимитируется электрон-колебательным взаимодействием и равняется обратной вероятности спонтанного испускания фонона соответствующей энергии  $\Delta$ . В концентрированных же кристаллах значительно более эффективным оказывается магнитное диполь-дипольное взаимодействие ван-флековских ионов, благодаря которому электронное возбуждение быстро переносится с одного иона на другой <sup>79</sup> (численные оценки вероятности переноса см. в гл. 2).

Исходя из общих представлений о скалярной релаксации второго рода <sup>58</sup>, можно сразу допустить, что скорости релаксации  $1/T_1$  и  $1/T_2$  будут одинаково зависеть от температуры. Можно предугадать и характер этой зависимости, если учесть, что соответствующие корреляционные функции электронной намагниченности должны содержать вероятность перехода иона в возбужденное состояние, т. е. больцмановский фактор  $\exp(-\Delta/kT)$ . Эксперимент полностью подтверждает эти предположения: как дополнительная ширина линии ЯМР (рис. 6), так и скорость спин-решеточной релак-

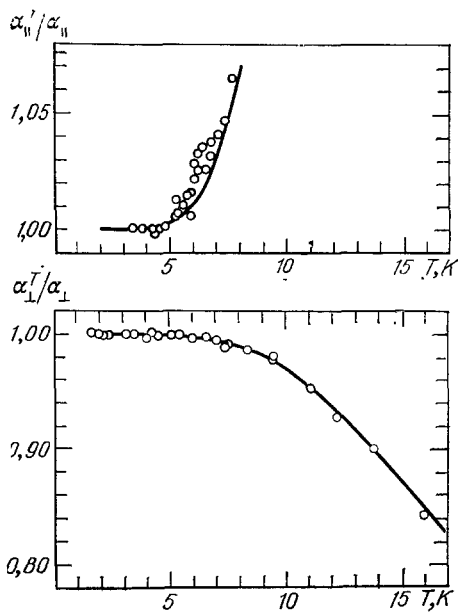


Рис. 5. Температурная зависимость парамагнитного сдвига ЯМР  $^{169}\text{Tm}$  в  $\text{TmES}^{78}$ .

Сплошные кривые — расчет по формуле (1.2)

сации ядер  $^{169}\text{Tm}$  в  $\text{TmES}$  (рис. 7) меняются с температурой по экспоненциальному закону с параметром  $\Delta = 32 \text{ см}^{-1}$  ( $46 \text{ К}$ ), в точности равным относительной энергии дублета  $|d_{1,2}|$ . В гл. 2 и 3 будет показано, как можно при наличии полной информации о структуре кристалла и электронном энергетическом спектре довольно точно оценить скорости магнитной

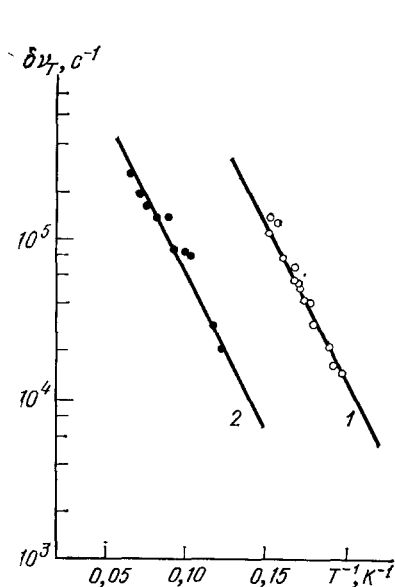


Рис. 6. Приращение ширины линии ЯМР  $^{169}\text{Tm}$  в  $\text{TmES}$  как функция обратной температуры  $^{77,78}$ . 1 —  $\text{H} \parallel c$ , резонансная частота 3,9 МГц; 2 —  $\text{H} \perp c$ , резонансная частота 11 МГц; прямые линии соответствуют закону  $\sim \exp(-46/T)$

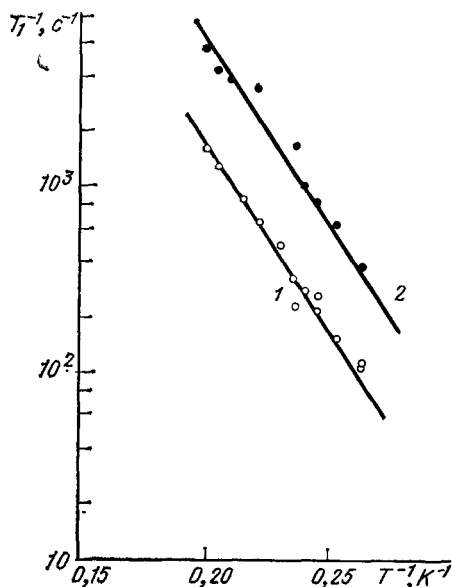


Рис. 7. Скорость релаксации продольной намагниченности ядер  $^{169}\text{Tm}$  в  $\text{TmES}$  как функция обратной температуры  $^{79}$ . 1 —  $\text{H} \parallel c$ , резонансная частота 7,5 МГц; 2 —  $\text{H} \perp c$ , резонансная частота 13 МГц; прямые линии соответствуют закону  $\sim \exp(-46/T)$

релаксации ядер ван-Флековских ионов. Здесь же мы приведем только известные экспериментальные данные о ядерной релаксации, обязанной флуктуациям сверхтонкого магнитного поля (табл. II).

Таблица II

Экспериментальные данные о спин-решеточной релаксации ядер  $^{141}\text{Pr}$  и  $^{169}\text{Tm}$  в диэлектрических ван-Флековских парамагнетиках:  $T_1^{-1} = A \exp(-\Delta'/kT)$

Кристалл	Температура, К	Ориентация магнитного поля	$A, \text{с}^{-1}$	$\Delta', \text{см}^{-1}$
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{30}$	6—9,2	Произвольная	$8,4 \cdot 10^7$	55
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{30}$	3,5—5,5		$4,0 \cdot 10^6$	27
$\text{Pr}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{30}$	2,5—5,2		$2,2 \cdot 10^6$	19,7
$\text{TmES}^{13,64}$	3,0—5,0	$\text{H} \perp c$	$1,8 \cdot 10^8$	32
$\text{LiTmF}_4^{76}$	2,5—4,2	$\text{H} \parallel c$	$4,4 \cdot 10^8$	27
$\text{TmPO}_4^{44}$	2,5—3,4	$\text{H} \perp c$	$3,1 \cdot 10^6$	25,6
$\text{TmVO}_4^{44}$	0,3—1,0	$\text{H} \parallel c$	$1,4 \cdot 10^4$	1,5

#### в) Ядерное магнитное охлаждение

Промежуточный характер магнетизма рассматриваемых нами веществ обусловил естественное применение их в технике магнитного охлаждения. Метод получения сверхнизких температур путем адиабатического размагничивания обычных парамагнитных солей имеет ограничения, связанные со

сравнительно высокой ( $10^{-2}$ — $10^{-3}$  К) температурой магнитного упорядочения электронных спинов. Единственным до недавнего времени способом получения температур ниже  $10^{-3}$  К было адиабатическое размагничивание ядерных моментов в металлах (например, ядер  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  в металлической меди). В принципиальном отношении ядерное охлаждение не отличается от электронного, однако для технического осуществления его требуются весьма жесткие начальные условия, а именно приблизительно в 1000 раз большее отношение  $H/T$ . Из-за малой величины ядерных магнитных моментов в реальных условиях не удается полностью использовать энтропию (и соответственно холодопроизводительность) ядерной ступени охлаждения; например, при температуре 20 мК внешнее поле напряженностью 80 кЭ уменьшает энтропию ядер меди всего лишь на 2,1 %. Поэтому идея Альтшулера<sup>5</sup> об использовании ван-флековских парамагнетиков в качестве ядерных рефрижерантов быстро нашла применение в криогенной технике<sup>6,7</sup>. Эффект усиления магнитного поля на ядре ван-флековского иона позволяет проводить размагничивание при менее жестких начальных условиях, чем в обычном ядерном охлаждении, или при тех же начальных условиях использовать большую долю энтропии образца. Например, то же поле 80 кЭ уменьшает на 2,1 % ядерную энтропию известного нам кристалла  $\text{TmES}$  уже при 0,29 К (температура жидкого  $^3\text{He}$ ), а при  $T = 20\text{ мК}$  снимает ее почти полностью (на 94 %).

В экспериментах по магнитному охлаждению важно иметь хороший тепловой контакт между спин-системой и решеткой. Поэтому наибольшее внимание было уделено поискам подходящих интерметаллических ван-флековских соединений<sup>80</sup>, в которых благодаря наличию электронов проводимости времена ядерной спин-решеточной релаксации всегда намного короче, чем в диэлектриках. Выбрав соединение  $\text{PrNi}_5$ , Андрес и Дарак<sup>81</sup> сумели достигнуть температуры 0,8 мК и охладить  $^3\text{He}$  до 1 мК. Позже Побелл с сотрудниками получили с тем же веществом температуру 0,19 мК<sup>82</sup>.

Следует отметить важное обстоятельство, которое в значительной степени сдерживает дальнейший прогресс. Благодаря электронам проводимости в интерметаллических соединениях редких земель сильно  $s-f$ -обменное взаимодействие и высокие температуры магнитного упорядочения ядерных спинов; например, упомянутое соединение  $\text{PrNi}_5$  имеет  $T_C = 0,42\text{ мК}$ <sup>83</sup>. В настоящее время наиболее целесообразным представляется<sup>80, 82</sup> применение РЗ интерметаллидов в первой (предварительной) ступени комбинированного «ядерного рефрижератора», имеющего в качестве второй ступени традиционный материал — медь.

В диэлектрических ван-флековских парамагнетиках связь ядерных спинов с колебаниями кристаллической решетки гораздо слабее, чем в интерметаллидах. Это не позволяет использовать их для охлаждения других веществ, но не мешает получать низкие температуры ядерных спиновых систем:  $^{169}\text{Tm}$  в  $\text{TmVO}_4$ —0,1 мК<sup>44</sup>,  $^{169}\text{Tm}$  в  $\text{TmPO}_4$ —0,4 мК<sup>44</sup>,  $^{165}\text{Ho}$  в  $\text{HoVO}_4$ —1 мК<sup>24</sup>. Возможно, однако, что диэлектрики удастся применить для глубокого охлаждения ядер  $^3\text{He}$  путем прямого (кросс-релаксационного) переноса спиновой температуры ядер ван-флековских ионов через границу кристалла с жидкостью<sup>85</sup>.

## 2. СПИН-СПИНОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

### а) Взаимодействие $4f$ -электронов с ядрами диамагнитных лигандов

Рассмотрим вначале взаимодействие  $4f$ -электронной оболочки ван-флековского иона с ядерными моментами диамагнитных атомов, причем будем считать, что электронные орбиты атомов не перекрываются и что РЗ ион и ядро лиганда взаимодействуют как точечные магнитные диполи (ср. <sup>75</sup>).

Гамильтониан этой пары во внешнем поле  $\mathbf{H}$  имеет вид

$$\mathcal{H} = -\gamma_l \hbar \mathbf{H} \mathbf{I}_l + g_J \mu_B \mathbf{H} \mathbf{J} + \mathcal{H}_{Jl},$$

аналогичный (1.1), но с заменой последнего слагаемого на диполь-дипольное взаимодействие  $\mathcal{H}_{Jl}$ . Соответственно, эффективный ядерный спиновый гамильтониан лиганда получится в виде  $\mathcal{H}_l = -\gamma_l \hbar \mathbf{H} (1 + \tilde{L}) \mathbf{I}_l$ , аналогичном (1.6), где тензор сдвига  $\tilde{L}$  является результатом комбинирования  $\mathcal{H}_{Jl}$  и  $g_J \mu_B \mathbf{H} \mathbf{J}$  во втором порядке теории возмущений. В кристаллах TmES и LiTmF<sub>4</sub> компоненты ван-флековской восприимчивости  $\chi_{||}^l$  очень малы, поэтому спектры ЯМР лигандов в поле  $\mathbf{H} \parallel c$  не представляют практического интереса. Пусть магнитное поле перпендикулярно оси  $c$  ( $z$ ) и составляет угол  $\varphi$  с осью  $a$  ( $x$ ). Тогда компоненты тензора сдвига равны:

$$\begin{aligned} L_x &= -\chi_{\perp}^0 (\Sigma_1 \cos \varphi - \Sigma_3 \sin \varphi), & L_y &= -\chi_{\perp}^0 (\Sigma_2 \sin \varphi - \Sigma_3 \cos \varphi), \\ L_z &= \chi_{\perp}^0 (\Sigma_4 \cos \varphi + \Sigma_5 \sin \varphi); \end{aligned} \quad (2.1)$$

здесь

$$\begin{aligned} \Sigma_1 &= \sum_i (r_i^2 - 3x_i^2) r_i^{-5}, & \Sigma_2 &= \sum_i (r_i^2 - 3y_i^2) r_i^{-5}, \\ \Sigma_3 &= 3 \sum_i x_i y_i r_i^{-5}, & \Sigma_4 &= 3 \sum_i x_i z_i r_i^{-5}, & \Sigma_5 &= 3 \sum_i y_i z_i r_i^{-5}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

$\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор, соединяющий лиганд с ионом Tm<sup>3+</sup>, суммирование производится по всем ионам Tm<sup>3+</sup>, окружающим данное ядро. На частоте  $\omega_0 = \gamma_l H_0$  резонанс ядра лиганда наблюдается в поле

$$H_l = H_0 \sqrt{(L_x + \cos \varphi)^2 + (L_y + \sin \varphi)^2 + L_z^2}. \quad (2.3)$$

Если  $|L_{\alpha}| \ll 0,1$ , то вместо (2.3) можно использовать приближенную формулу:

$$\frac{H_l}{H_0} - 1 \approx \chi_{\perp}^0 \left( \frac{\Sigma_1 + \Sigma_2}{2} - \sin 2\varphi \Sigma_3 - \cos 2\varphi \frac{\Sigma_2 - \Sigma_1}{2} \right). \quad (2.4)$$

Выражения (2.1), (2.3), (2.4) соответствуют случаю низких температур, когда ван-флековские ионы находятся в основном электронном состоянии. При нагревании кристалла возникают быстрые релаксационные переходы между штарковскими уровнями энергии РЗ ионов, локальные поля на ядрах лигандов усредняются и оказываются просто пропорциональными парамагнитной восприимчивости кристалла при данной температуре.

Ширина спектра  $\Delta H$  протонного магнитного резонанса в кристалле TmES достигает при гелиевых температурах почти 8 % от приложенного магнитного поля<sup>74</sup>. Изучая зависимость этого спектра от угла  $\varphi$ , можно попытаться определить координаты атомов водорода<sup>75</sup>. Позиции всех атомов в решетке этилсульфата иттрия были найдены в работе<sup>86</sup> методом дифракции нейтронов, поэтому неизвестными в нашем случае можно считать только параметры решетки TmES при температуре жидкого гелия. Для нахождения последних достаточно определить координаты некоторых протонов — например, тех, что входят в состав молекул кристаллизационной воды. Протоны кристаллизационной воды (H(4), H(5A), H(5B) в обозначениях работы<sup>86</sup>) являются ближайшими к РЗ иону, испытывают действие самых сильных локальных полей, и в спектре ЯМР в поле  $\mathbf{H} \perp c$  их линии всегда оказываются крайними. Поэтому задача сводится к подбору таких решеточных параметров, при которых вычисленные разности резонансных полей протонов H(5A), H(5B) и H(4) совпадают с наблюдаемыми значениями  $\Delta H$ . На рис. 8, а представлены результаты расчета локальных полей на протонах кристаллизационной воды, выполненного с параметрами решетки  $a_0 = 13,59 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 6,86 \text{ \AA}$ . При вычислении локальных полей на протонах по формуле (2.4) для ван-флековской восприимчивости иона Tm<sup>3+</sup> была взята

величина  $\chi_1^0 = 7,07 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3/\text{ион}$ , полученная из измерений парамагнитного сдвига ЯМР  $^{169}\text{Tm}$  (см. (1.4), (1.6) и (1.13)) с использованием следующих численных значений фактора Ланде и константы сверхтонкого взаимодействия  $^{62}, ^{77}$ :  $g_J = 1,1638$ ,  $A_J/h = -393,5 \text{ МГц}$ . Хорошее согласие измеренной ширины спектра с расчетной (сплошная кривая на рис. 8, б) дает

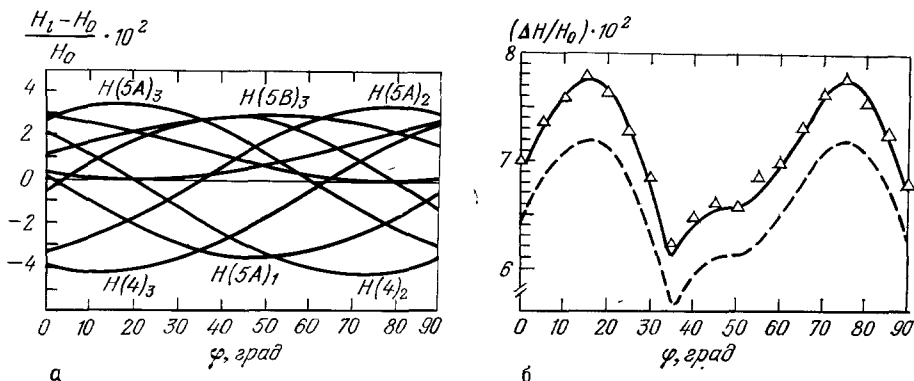


Рис. 8. Локальные магнитные поля на протонах, принадлежащих молекулам кристаллизационной воды (а), и ширина спектра протонного магнитного резонанса (б) в кристалле  $\text{TmES}$  при температуре 4,2 К <sup>73</sup>.

Сплошные линии — расчет с параметрами решетки  $a_0 = 13,59 \text{ Å}$ ,  $c_0 = 6,86 \text{ Å}$ , штриховая линия — расчет с параметрами решетки YES

уверенность в найденных величинах  $a_0$  и  $c_0$ ; для сравнения на рис. 8, б показаны штриховой линией результаты аналогичного расчета с параметрами решетки YES <sup>86</sup>, превышающими наши всего лишь на 2 %.

#### б) Взаимодействие ядер ван-флековских ионов друг с другом

В первом разделе, рассматривая взаимодействие ван-флековского иона с внешним магнитным полем, мы убедились в том, что ядерный магнитный момент, окруженный облаком 4f-электронов, ведет себя просто как анизотропный дипольный момент  $\mu = \hbar \tilde{\gamma} \mathbf{I}$ . Гамильтониан взаимодействия двух таких диполей в системе координат, связанной с главными осями кристаллического электрического поля аксиальной симметрии, имеет вид

$$\mathcal{H}_{II} = \frac{\hbar^2}{r^3} \left[ \gamma_{\perp}^2 (I_{1x}I_{2x} + I_{1y}I_{2y}) + \gamma_{\parallel}^2 I_{1z}I_{2z} - \right. \\ \left. - \frac{3}{r^2} (\gamma_{\perp} I_{1x}x + \gamma_{\perp} I_{1y}y + \gamma_{\parallel} I_{1z}z) (\gamma_{\perp} I_{2x}x + \gamma_{\perp} I_{2y}y + \gamma_{\parallel} I_{2z}z) \right]. \quad (2.5)$$

Результатом взаимодействия (2.5) является уширение линии ЯМР. Во второй момент линии резонансного поглощения дает вклад только «секулярная» часть гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия, т. е. та часть, которая коммутирует с гамильтонианом ядерного зеемановского взаимодействия. Пусть внешнее поле  $\mathbf{H}$  имеет произвольное направление, которое задается в выбранной нами системе координат полярными углами  $\theta$  и  $\varphi$ . Тогда зеемановский гамильтониан пары ядер  $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(1)} + \mathcal{H}^{(2)}$  (см. 1.11)) можно преобразовать к диагональному виду

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma \hbar H (I_{1z} + I_{2z}), \quad \gamma = \sqrt{\gamma_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + \gamma_{\perp}^2 \sin^2 \theta}, \quad (2.6)$$

совершив переход в новую систему координат  $(X, Y, Z)$ . Переход осуществляется поворотом старой координатной системы на угол  $\varphi$  вокруг оси  $z$  и на угол  $\theta'$  вокруг оси  $Y$ . Величина  $\theta'$  определяется соотношением  $\sin \theta' = (\gamma_{\perp}/\gamma) \sin \theta$ . В новой системе координат секулярная часть гамильтониана

на (2.5) принимает вид

$$\mathcal{H}_{II}^0 = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} \left[ A_{12} I_{12} I_{2z} - \frac{B_{12}}{4} (I_1 + I_2 - I_1 - I_2) \right], \quad (2.7)$$

$$\gamma^4 A_{12} = \left( \gamma_{\parallel}^4 \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \gamma_{\perp}^4 \sin^2 \theta \right) \left( 1 - \frac{3z^2}{r^2} \right) - \frac{3}{2} \gamma_{\perp}^4 \sin^2 \theta \cos 2\varphi \cdot \frac{x^2 - y^2}{r^2} - \\ - 3\gamma_{\perp}^4 \sin^2 \theta \cdot \sin 2\varphi \cdot \frac{xy}{r^2} - 3\gamma_{\parallel}^2 \gamma_{\perp}^2 \sin 2\theta \cdot \frac{z}{r^2} (x \cos \varphi + y \sin \varphi), \quad (2.7a)$$

$$\gamma^4 B_{12} = \gamma_{\perp}^2 \left( \frac{1}{2} \gamma_{\perp}^2 \sin^2 \theta + \gamma_{\parallel}^2 \cos 2\theta \right) \left( 1 - \frac{3z^2}{r^2} \right) - \frac{3}{2} \gamma_{\perp}^4 \sin^2 \theta \cos 2\varphi \cdot \frac{x^2 - y^2}{r^2} - \\ - 3\gamma_{\perp}^4 \sin^2 \theta \sin 2\varphi \cdot \frac{xy}{r^2} - 3\gamma_{\parallel}^2 \gamma_{\perp}^2 \sin 2\theta \cdot \frac{z}{r^2} (x \cos \varphi + y \sin \varphi); \quad (2.7b)$$

здесь  $x = x_1 - x_2$ ,  $y = y_1 - y_2$ ,  $z = z_1 - z_2$  — разности соответствующих координат РЗ ионов. В кристаллах  $\text{TmES}$  и  $\text{LiTmF}_4$  отношение  $\gamma_{\perp}^2/\gamma_{\parallel}^2$  очень велико. Поэтому в поле  $\mathbf{H}$ , параллельном оси  $c$  кристалла,  $B_{12} \gg A_{12}$ , и взаимодействие усиленных ядерных магнитных моментов тулия имеет, по существу, чисто динамический характер.

Второй момент линии ЯМР  $^{169}\text{Tm}$ , уширенной благодаря взаимодействию (2.7), вычисляется обычным путем <sup>58</sup>:

$$M_2^{(II)} = \frac{1}{3} I(I+1) \gamma^4 \hbar^2 \sum_j r_j^{-6} \left( A_{1j} + \frac{1}{2} B_{1j} \right)^2. \quad (2.8)$$

Подстановка (2.7a) и (2.7b) в (2.8) и последующие преобразования с учетом соображений симметрии дают для тетрагонального кристалла типа  $\text{LiTmF}_4$  <sup>71</sup>

$$M_2^{(II)} [\text{рад}^2/\text{с}^2] = \frac{\hbar^2}{4\gamma^4} \left[ \frac{1}{16} (2\gamma_{\parallel}^2 + \gamma_{\perp}^2)^2 (2\gamma_{\parallel}^2 \cos^2 \theta - \gamma_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^2 \Sigma_6 + \right. \\ \left. + \frac{81}{8} \gamma_{\parallel}^4 \gamma_{\perp}^4 \sin^2 2\theta \Sigma_7 + \frac{81}{32} \gamma_{\perp}^8 \sin^4 \theta (\Sigma_8 + \cos 4\varphi \Sigma_9) \right]; \quad (2.9)$$

здесь

$$\Sigma_6 = \sum_j (r_j^2 - 3z_j^2)^2 r_j^{-10}, \quad \Sigma_7 = \sum_j z_j^2 (x_j^2 + y_j^2) r_j^{-10}, \\ \Sigma_8 = \sum_j (x_j^2 + y_j^2)^2 r_j^{-10}, \quad \Sigma_9 = \sum_j (x_j^4 - 6x_j^2 y_j^2 + y_j^4) r_j^{-10}. \quad (2.10)$$

Для кристалла тригональной симметрии  $\text{TmES}$   $\Sigma_9 = 0$ . Если внешнее поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $c$ , то для обоих кристаллов имеем

$$M_2^{(II)} = \frac{1}{16} \hbar^2 (2\gamma_{\parallel}^2 + \gamma_{\perp}^2)^2 \Sigma_6. \quad (2.11)$$

#### в) Взаимодействие ядер ван-Флековских ионов с ядрами диамагнитных лигандов и с примесными парамагнитными ионами

Секулярная часть гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия спинов разного сорта содержит, как известно, только оператор  $I'_{1z} I'_{2z}$ . Оси квантования спина 1 (ядро РЗ иона) и 2 (ядро лиганда) различны; направление оси  $z'$  ( $Z$ ) определяется как в (2.6), а ось  $z''$  фактически направлена вдоль поля  $\mathbf{H}$  (см. раздел а) гл. 2). Путем несложных преобразований секулярная часть гамильтониана взаимодействия ядер РЗ иона и лиганда может быть приведена к виду

$$\mathcal{H}_{II}^0 = I_{1z} I'_{2z} \frac{\gamma_1 \hbar^2}{\gamma r^3} \left[ \left( \gamma_{\parallel}^2 \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \gamma_{\perp}^2 \sin^2 \theta \right) \left( 1 - \frac{3z^2}{r^2} \right) - \right. \\ - \frac{3}{2} \gamma_{\perp}^2 \sin^2 \theta \cos 2\varphi \cdot \frac{x^2 - y^2}{r^2} - 3\gamma_{\perp}^2 \sin^2 \theta \sin 2\varphi \cdot \frac{xy}{r^2} - \\ \left. - \frac{3}{2} (\gamma_{\parallel}^2 + \gamma_{\perp}^2) \sin 2\theta \cdot \frac{z}{r^2} (x \cos \varphi + y \sin \varphi) \right].$$

Главным результатом взаимодействия ядерных моментов ван-флековских ионов с ядрами лигандов является неоднородное уширение резонансных линий. Соответствующий вклад во второй момент линии ЯМР  $^{169}\text{Tm}$  в кристалле типа  $\text{LiTmF}_4$  равен <sup>71</sup>

$$M_2^{(II)} = \frac{1}{3} I_l (I_l + 1) \frac{\gamma_l^2 \hbar^2}{\gamma^2} \left[ \frac{1}{4} (2\gamma_{\parallel}^2 \cos^2 \theta - \gamma_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^2 \Sigma_6 + \right. \\ \left. + \frac{9}{8} (\gamma_{\parallel}^2 + \gamma_{\perp}^2)^2 \sin^2 2\theta \Sigma_7 + \frac{9}{8} \gamma_{\perp}^4 \sin^4 \theta (\Sigma_8 + \cos 4\varphi \Sigma_9 + 4 \sin 4\varphi \Sigma_{10}) \right]; \quad (2.13)$$

для кристалла тригональной симметрии  $\text{TmES}$   $\Sigma_9 = \Sigma_{10} = 0$ . В формуле (2.13) введена сумма

$$\Sigma_{10} = \sum_j x_j y_j (x_j^2 - y_j^2) r_j^{-10}. \quad (2.14)$$

Вклад, вносимый лигандами во второй момент линий ЯМР в поле  $\mathbf{H} \parallel c$ , пропорционален  $\gamma_{\parallel}^2$  и в кристаллах  $\text{TmES}$  и  $\text{LiTmF}_4$  оказывается ничтожно малым.

Рассмотрим примесные парамагнитные ионы. Если  $S$  — эффективный спин примесного центра, а  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  — главные компоненты  $g$ -тензора, то секулярная часть гамильтониана диполь-дипольного  $I-S$  взаимодействия в системе координат, связанной с кристаллографическими осями, имеет вид

$$\mathcal{H}_{IS}^0 = I_z S_z''' \frac{\hbar \mu_B}{g \gamma r^3} \left\{ \left( \frac{1}{2} g_{\perp}^2 \gamma_{\perp}^2 \sin^2 \theta - g_{\parallel}^2 \gamma_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \right) \left( 1 - \frac{3z^2}{r^2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} g_{\perp}^2 \gamma_{\perp}^2 \sin^2 \theta \cos 2\varphi \cdot \frac{x^2 - y^2}{r^2} + 3g_{\perp}^2 \gamma_{\perp}^2 \sin^2 \theta \sin 2\varphi \cdot \frac{xy}{r^2} + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} (g_{\parallel}^2 \gamma_{\perp}^2 + g_{\perp}^2 \gamma_{\parallel}^2) \sin 2\theta \cdot \frac{z}{r^2} (x \cos \varphi + y \sin \varphi) \right\}; \quad (2.15)$$

здесь  $g = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}$ , а направление  $z'''$  — оси квантования электронного спина  $S$  — задается полярными углами  $\varphi$  и  $\theta_S = \arctg [(g_{\perp}/g_{\parallel}) \tg \theta]$ . Примесные спины распределены по узлам кристаллической решетки случайным образом, поэтому при вычислении вклада  $M_2^{(IS)}$  во второй момент линии ЯМР ван-флековских ионов возникает вопрос о том, какими следует брать решеточные суммы. Ближайшие спины  $S$  создают столь сильные локальные поля, что частоты ЯМР оказываются далеко за пределами ширины наблюдаемой резонансной линии. Поэтому соответствующие слагаемые необходимо исключить из сумм (2.10). Неопределенность этой процедуры «усечения» мы устраним эмпирическим путем, взяв за правило оставлять в  $\Sigma_6^S \div \Sigma_9^S$  слагаемые с  $r_j > R_S$  и определив  $R_S$  как расстояние, на котором спин  $S$  создает локальное поле, вдвое большее наблюдаемой ширины линии ЯМР ван-флековских ионов. Тогда выражение для второго момента линии ЯМР примет вид <sup>73</sup>

$$M_2^{(IS)} = f_S \cdot \frac{1}{3} S(S+1) \frac{\mu_B^2}{g^2 \gamma^2} \left[ \left( \frac{1}{2} g_{\perp}^2 \gamma_{\perp}^2 \sin^2 \theta - g_{\parallel}^2 \gamma_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \right)^2 \Sigma_6^S + \right. \\ \left. + \frac{9}{8} (g_{\parallel}^2 \gamma_{\perp}^2 + g_{\perp}^2 \gamma_{\parallel}^2)^2 \sin^2 2\theta \Sigma_7^S + \frac{9}{8} g_{\perp}^4 \gamma_{\perp}^4 \sin^4 \theta (\Sigma_8^S + \cos 4\varphi \Sigma_9^S) \right]. \quad (2.16)$$

#### г) Уширение линий ядерного резонанса ван-флековских ионов

Зная координаты атомов в кристалле РЗ этилсульфата <sup>86</sup> и параметры решетки  $\text{TmES}$  при низких температурах (см. раздел а) гл. 2), мы имеем возможность вычислить различные вклады во второй момент линии ЯМР  $^{169}\text{Tm}$  и путем сравнения расчетных величин  $M_2$  с измеренными установить

главные причины уширения резонансных линий в реальных кристаллах. Результаты расчета и эксперимента <sup>73</sup> представлены на рис. 9. Вклады во второй момент за счет взаимодействий ядер <sup>169</sup>Tm друг с другом (кривая 1) и с ядрами <sup>1</sup>H (кривая 2) вычислены по формулам (2.9) и (2.13) со следующими значениями входящих в них решеточных сумм (в ед. 10<sup>44</sup> см<sup>-6</sup>):  $\Sigma_6^{\text{Tm}} = 0,862$ ;  $\Sigma_7^{\text{Tm}} = 0,028$ ;  $\Sigma_8^{\text{Tm}} = 0,138$ ;  $\Sigma_6^{\text{H}} = 136,9$ ;  $\Sigma_7^{\text{H}} = 48,2$ ;  $\Sigma_8^{\text{H}} = 147,2$ . Согласно данным ЭПР, исследованный кристалл содержал примеси ионов Tb<sup>3+</sup> ( $f = 4,6 \cdot 10^{-4}$ ), Er<sup>3+</sup> ( $4,6 \cdot 10^{-4}$ ) и Yb<sup>3+</sup> ( $1,5 \cdot 10^{-4}$ ). Ионы Tb<sup>3+</sup> в этилсульфате обладают самыми большими магнитными моментами ( $g_{\parallel} = 17,72$ ,  $g_{\perp} = 0$ <sup>62</sup>), поэтому их влияние на ширину линии ЯМР тулия оказывается наиболее заметным. Специально предпринятое исследование зависимости  $M_2^{(IS)}$  от концентрации ионов примеси Tb<sup>3+</sup> показало, что формула (2.16) верна, если в решеточных суммах отброшены слагаемые с  $r_j < R_s = 20 \text{ \AA}$ . Вклад во второй момент от ионов Tb<sup>3+</sup> изображен на рис. 9 кривой 3. Производя оценки различных вкладов во второй момент линии ЯМР тулия, мы должны упомянуть о неоднородном уширении линии. Отличительной особенностью недипольной части  $M_2$ ,

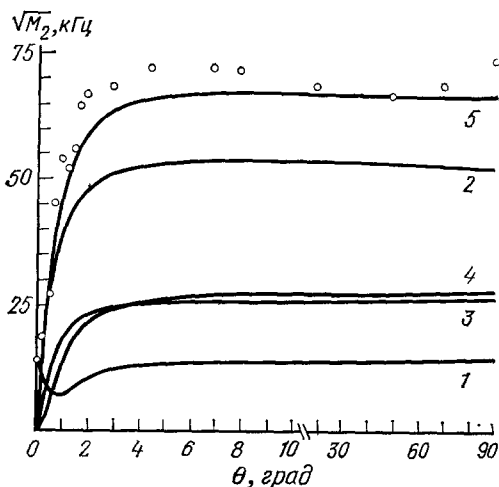


Рис. 9. Угловая зависимость второго момента линии ЯМР <sup>169</sup>Tm в TmES <sup>73</sup>. Температура 4,2 К, резонансная частота 3,9 МГц (пояснения см. в тексте)

обусловленной локальными искажениями симметрии кристаллического электрического поля, является ее квадратичная зависимость от резонансной частоты <sup>74</sup>:

$$M_2^a = \omega_0^2 [(1 + \alpha_{\parallel})^2 \cos^2 \theta + (1 + \alpha_{\perp})^2 \sin^2 \theta]^{-2} \times \\ \times \{ (1 + \alpha_{\parallel})^2 \cos^4 \theta \langle \delta \alpha_{\parallel}^2 \rangle + (1 + \alpha_{\perp})^2 \sin^4 \theta \langle \delta \alpha_{\perp}^2 \rangle + \\ + [(1 + \alpha_{\perp})^2 - (1 + \alpha_{\parallel})^2] \sin^2 \theta \cos^2 \theta \langle \delta \theta^2 \rangle \};$$

первое и второе слагаемые в фигурных скобках обязаны разбросу значений парамагнитного сдвига ЯМР тулия, а третье — «блужданию» оси  $c$ . Изучение частотной и угловой зависимости  $M_2$  показывает, что главной причиной неоднородного уширения линии ЯМР тулия в кристаллах типа LiTmF и TmES является разброс значений перпендикулярной составляющей парамагнитного сдвига  $\alpha_{\perp}$ . В частности, для рассматриваемого кристалла TmES измерения на частотах от 3 до 150 МГц дали <sup>73</sup> величину  $\langle \delta \alpha_{\perp}^2 \rangle / (1 + \alpha_{\perp})^2 = 4,8 \cdot 10^{-5}$ . Соответствующий недипольный вклад изображен кривой 4 на рис. 9. Сложив все четыре вклада в  $M_2$ , мы получаем, наконец, кривую 5, которая неплохо согласуется с экспериментальными результатами. Небольшое расхождение ( $\sim 500 \text{ кГц}^2$  при углах  $\theta > 2^\circ$ ) может быть отнесено на счет парамагнитных примесей эрбия и иттербия.

Проведенный нами количественный анализ дает возможность понять происхождение удивительно сильной анизотропии второго момента линии ЯМР тулия. Малая величина  $M_2$  в поле  $\mathbf{H} \parallel c$  объясняется тем, что в силу  $|\gamma_{\parallel}| \ll |\gamma_{\perp}|$  все источники уширения линии, кроме диполь-дипольного взаимодействия ядер тулия друг с другом, «выключены». Величина  $M_2$  в поле  $\mathbf{H} \perp c$  на частоте 3,9 МГц складывается следующим образом: на долю взаимодействия ядер тулия друг с другом приходится 4 % от измеренной величины  $M_2$ , взаимодействие «тулий-протоны» дает 56 %, взаимо-



действие «тулий — парамагнитные примеси Ег и Тб» — 25 %, дефекты кристаллической структуры — 15 %. Большая часть ширины линии оказывается обязанной разбросу локальных магнитных полей от протонов. Этот разброс настолько велик, что спиновое эхо ядер тулия удается наблюдать в однородном внешнем поле<sup>13, 64, 73</sup>. Сигнал эхо на частотах 7—15 МГц описывается экспоненциальной функцией  $v(t) \sim \exp[-(t/T_2^*)^{1,9}]$ , близкой к гауссовой ( $T_2^* = 4$  мкс). Фурье-образ сигнала эхо (сплошная кривая на рис. 10) практически совпадает с функцией распределения резонансных частот ядра тулия в локальных полях протонов. Для расчета функции распределения ограничимся одной молекулой этилсульфата, т. е. половиной элементарной ячейки. Локальные поля  $h_i = \gamma_p \hbar (r_i^2 - 3x_i^2)/2r_i^3$ , создаваемые тридцатью тремя протонами на ядре тулия, распределены в интервале от 0,85 Э (H<sub>2</sub>O) до 0,06 Э (CH<sub>3</sub>). Суммарное локальное поле равно  $h_\Sigma = \pm h_1 \pm h_2 \pm \dots \pm h_{33}$ . В приближении высоких температур ( $\gamma_p \hbar H \ll kT$ ) знаки + и — равновероятны. Задавая их случайным образом, нетрудно найти распределение величин  $h_\Sigma$  и, следовательно, распределение резонансных частот. Результат расчета<sup>73</sup>, в котором фигурировали 2000 комбинаций знаков, изображен штриховой линией на рис. 10. Как видно, он хорошо согласуется с экспериментом по импульсному ЯМР.

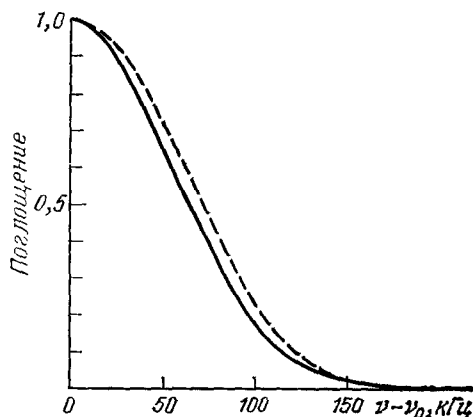


Рис. 10. Фурье-образ сигнала спинового эха ядер  $^{169}\text{Tm}$  в TmES в однородном внешнем поле  $H \perp c$ .

Резонансная частота 13 МГц. Штриховая линия — функция распределения резонансных частот в локальных полях ближайших протонов

#### д) Перенос тепловых возбуждений 4f-электронов

Мы рассмотрели спин-спиновые взаимодействия в кристалле ван-Флековского парамагнетика и проявления этих взаимодействий при низких температурах, когда заселен только нижний уровень энергии 4f-электронов. С повышением температуры происходит заселение возбужденных уровней энергии в соответствии с бoльцмановским распределением. 4f-электроны проводят теперь часть времени на возбужденных уровнях, и в течение этого времени ядро парамагнитного иона подвергается действию других по величине сверхтонких магнитных полей. В третьем разделе мы детально обсудим последствия таких флуктуаций сверхтонкого поля, а сейчас попытаемся ответить на вопрос: каково время жизни 4f-электронной оболочки в состоянии с энергией  $\Delta$ ?

Можно предположить, что время жизни возбуждения лимитируется процессами спин-решеточной релаксации и может быть определено как обратная величина вероятности  $w_\downarrow$  спонтанного испускания фонона с энергией  $\Delta$ . Для оценки величины  $w_\downarrow$  обратимся к экспериментальным данным об электронной спин-решеточной релаксации ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{LaMgN}$ ,  $\text{LaES}$ <sup>87</sup>. В этих кристаллах ближайшие возбужденные уровни 4f-электронов отделены от основных дублетов интервалами  $\Delta = 44\text{—}48$  К, а величины предэкспоненциальных множителей ( $w_\downarrow$ ) в скорости двухфононной релаксации типа резонансной флюоресценции меняются от иона к иону, но не выходят за пределы  $6 \cdot 10^8\text{—}4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, в среднем вероятность спонтанного испускания фонона энергии

46 К равна  $2 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ , что соответствует времени жизни электронного возбуждения  $\tau \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ .

Проведенная нами оценка времени жизни электронного возбуждения недостаточна, однако, для магнитноконцентрированных кристаллов, в которых ван-Флековские ионы разделены небольшими расстояниями и связаны сильным диполь-дипольным взаимодействием (в интерметаллидах — обменным). Покажем, что мощный механизм спин-спиновой релаксации укорачивает время жизни приблизительно на порядок по сравнению с тем, что мы получили выше. Пусть  $\mathcal{H}_{1l}$  — гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия иона с  $l$ -м соседом,  $m$  и  $n$  — возбужденные состояния

$$\psi_1 = p_1 |d_1\rangle + q_1 |d_2\rangle, \quad \psi_2 = p_2 |d_1\rangle + q_2 |d_2\rangle \quad (2.17)$$

иона и его соседа, соответственно. Тогда скорость ухода возбуждения с иона запишется в виде

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{l, n} |(\mathcal{H}_{1l})_{mn}|^2 g(\omega_{mn}); \quad (2.18)$$

Здесь  $g(\omega)$  — форм-фактор, который для определенности мы выберем в виде лоренцевой функции

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.19)$$

$\omega_{mn}$  — расстройка по частоте между возбужденными состояниями  $m$  и  $n$ , равная 0 и  $\Omega$  для двух возможных значений  $n$  в сумме (2.18). Введем обозначение

$$\frac{2}{\hbar^2} \sum_l |(\mathcal{H}_{1l})_{mn}|^2 = \frac{1}{\tau_0^2} \quad (2.20)$$

и перепишем (2.18) в виде

$$\frac{1}{\tau^2} = \frac{1}{\tau_0^2} \left( 1 + \frac{\kappa}{1 + \Omega^2 \tau^2} \right). \quad (2.21)$$

Первое слагаемое в (2.21) соответствует переходам типа  $\psi^{(1)} \rightarrow \psi_1^{(l)}, \psi_2^{(1)} \rightarrow \psi_2^{(l)}$  обусловленным взаимодействием

$$\hat{B} = -\frac{1}{4} \frac{g^2 \mu_B^2}{r_l^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_l) (J_+^{(1)} J_-^{(l)} + J_-^{(1)} J_+^{(l)}). \quad (2.22)$$

Поскольку этот процесс идет с сохранением энергии возбуждения ( $\Delta + \hbar\Omega/2$  или  $\Delta - \hbar\Omega/2$ ), то расстройка в (2.19) равна нулю. Второе слагаемое в (2.21) обязано переходам  $\psi_1^{(1)} \rightarrow \psi_2^{(l)}, \psi_2^{(1)} \rightarrow \psi_1^{(l)}$ , сопровождающимся изменением энергии возбуждения на величину  $\pm \hbar\Omega$ . Матричные элементы соответствующего оператора

$$\hat{E} + \hat{F} = -\frac{3}{4} \frac{g^2 \mu_B^2}{r_l^3} \sin^2 \theta_l (e^{-2i\varphi_l} J_+^{(1)} J_+^{(l)} + e^{2i\varphi_l} J_-^{(1)} J_-^{(l)}) \quad (2.23)$$

в общем случае отличаются от матричных элементов (2.22), поэтому в (2.21)  $\kappa \neq 1$ . Обратимся опять к кристаллу TmES, в котором энергия возбужденного дублета как раз равна 46 К. Переходы первого типа происходят здесь, главным образом, благодаря двум ближайшим соседям иона  $\text{Tm}^{3+}$  ( $r_l = 7 \text{ \AA}$ ,  $\theta_l = 0, \pi$ ), а переходы второго типа обязаны шести соседям следующей координационной сферы ( $r_l = 8,7 \text{ \AA}$ ,  $\theta_l = 66^\circ, 114^\circ$ ), так что  $\kappa \approx 1$ ,  $\tau_0 = 8 \cdot 10^{-11} \text{ с}$ , и при ориентации внешнего постоянного магнитного поля перпендикулярно оси с кристалла время жизни иона в возбужденном состоянии равно  $5 \cdot 10^{-11} \text{ с}$ .

Разумеется, такая оценка времени переноса электронного возбуждения чересчур упрощена. В действительности нужно было бы последовательно учесть все межчастичные взаимодействия и разброс уровней энергии сосед-

них ионов вследствие дефектов структуры реального кристалла. Это могло бы привести к еще большему сокращению величины  $\tau$  и изменению соотношения между форм-факторами и вероятностями переходов различного типа. Важно подчеркнуть, однако, что даже приближенная оценка дает нам очень короткое время жизни иона на возбужденном уровне, которое (через  $\hbar\Omega$ ) зависит от ориентации кристалла в магнитном поле. С электронными возбуждениями связана и весьма своеобразная кинетика ядерных спинов.

### 3. ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Ввиду того, что возбужденные электронные уровни энергии иона расположены сравнительно близко к основному, населенность их уже при гелиевых температурах становится заметной, и можно было бы ожидать появления в спектре ЯМР линий на частотах, соответствующих сверхтонким полям в возбужденных состояниях. Фактически, однако, населенность определяет не только долю возбужденных ионов в заданный момент времени, но и среднее время пребывания отдельного иона в возбужденном состоянии. Иными словами, электронное состояние иона флуктуирует, ядро поэтому подвержено воздействию случайным образом изменяющегося со временем сверхтонкого поля, и спектр резонанса существенно зависит от скорости флуктуаций. В общем случае эффективное магнитное поле на ядре при флуктуациях меняется как по величине, так и по направлению. Если к тому же учесть, что возбужденные электронные уровни часто не синглеты, а магнитные дублеты, то полная теория резонансного поглощения представляется безнадежно сложной. Два обстоятельства решающим образом упрощают теоретическую интерпретацию имеющихся экспериментальных данных по ядерной магнитной релаксации в ван-Флековских парамагнетиках — это малость времени корреляции флуктуаций по сравнению с обратной частотой резонанса и относительная малость населенности возбужденных электронных уровней в интервале температур, в котором резонанс наблюдается.

#### а) Форма резонансных линий в адиабатических условиях <sup>77</sup>

Если внешнее магнитное поле параллельно оси  $c$  кристалла, то при изменении электронных состояний основных редкоземельных ионов меняются лишь величины эффективных магнитных полей на их ядрах, вызывая скачки частот ЯМР. Поэтому здесь хорошо применима разновидность адиабатической теории сужения резонансных линий движением, основанная на модели случайного изменения резонансных частот <sup>58</sup>. Пусть резонансная частота принимает значения  $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \dots$  с вероятностями  $W_0, W_1, W_2, \dots$  соответственно,  $\pi_{mn}$  — вероятность перехода спина в единицу времени из состояния с частотой  $\omega_m$  в состояние с частотой  $\omega_n$ ,  $-\pi_{nn}$  — вероятность ухода спина из  $n$ -го состояния. Вероятности подчиняются очевидным соотношениям

$$\sum_n \pi_{mn} = 0, \quad W_m \pi_{mn} = W_n \pi_{nm}. \quad (3.1)$$

В рассматриваемой задаче величины  $W_m$  представляют собой Больцмановские факторы различных электронных состояний,  $\pi_{mn}$  — вероятности переходов между этими состояниями,  $-\pi_{nn}^{-1}$  — время жизни  $n$ -го состояния. Если основному синглету приписать индекс 0, то при температурах, много меньших энергии возбуждения,  $W_0 \gg W_1, W_2, \dots$ .

Форма резонансной линии определяется выражением  $I(\omega) = \text{Re}(W A^{-1} 1)$ , где  $W = (W_0, W_1, \dots)$ ,  $1$  — столбец, все элементы которого равны единице, матрица  $A^{-1}$  — обратная матрице  $A_{mn} = i(\omega_m - \omega)\delta_{mn} + \pi_{mn}$ . При нали-

чий всего двух частот функция формы линии принимает сравнительно простой вид:

$$I(\omega) = \frac{W_0 W_1 (\omega_1 - \omega_0)^2 (\pi_{00} + \pi_{11})}{(\omega_0 - \omega)^2 (\omega_1 - \omega)^2 + [\pi_{00} (\omega_1 - \omega) + \pi_{11} (\omega_0 - \omega)]^2} \quad (3.2)$$

Эта функция служит стандартной иллюстрацией сближения двух резонансных линий на частотах  $\omega_0$  и  $\omega_1$  по мере увеличения скорости обмена между частотами и слияния линий в одну на средней частоте при  $\pi_{10} = \pi_{01} \gg \gg |\omega_0 - \omega_1|$ . Случай  $W_0 \neq W_1$ , и соответственно  $\pi_{01} \neq \pi_{10}$ , рассмотрен, например, в книге Бурштейна<sup>88</sup>. Очень существенно, что время корреляции случайного процесса, равное

$$\tau_c = (\pi_{10} + \pi_{01})^{-1}, \quad (3.3)$$

определяется в этом случае наибольшей скоростью перехода, т. е. наименьшим из времен жизни двух состояний. При  $W_0 \gg W_1$  основной максимум функции (3.2) всегда находится в окрестности  $\omega_0$ , каким бы ни было соотношение величин  $\Delta\omega_1 = \omega_1 - \omega_0$  и  $\tau_c^{-1}$ , и эта функция сводится к лоренцевой:

$$I(\omega) \approx W_1 \frac{\Gamma}{(\omega_0 - \omega + \delta\omega)^2 + \Gamma^2}, \quad (3.4)$$

где

$$\delta\omega = \frac{\Delta\omega_1 \pi_{00} (\pi_{00} + \pi_{11})}{\Delta\omega_1^2 + (\pi_{00} + \pi_{11})^2}, \quad \Gamma = \frac{|\pi_{00}| \Delta\omega_1^2}{\Delta\omega_1^2 + (\pi_{00} + \pi_{11})^2} \quad (3.5)$$

В случае трех электронных уровней энергии функция формы линии также имеет вид (3.4), если предположить, что переходы между возбужденными состояниями маловероятны, т. е.  $\pi_{12}, \pi_{21} \approx 0$  и, следовательно,  $-\pi_{22} = \pi_{20}, -\pi_{11} = \pi_{10}$ . Заметим, что эти условия должны хорошо выполняться, если два возбужденных состояния соответствуют магнитному дублету, как в случае  $\text{LiTmF}_4$  или  $\text{TmES}$ . Действительно, вероятность спин-решеточного перехода между близко расположенными уровнями мала, поскольку такой переход обусловлен низкочастотными фононами с малой спектральной плотностью, а переход за счет диполь-дипольного взаимодействия с соседями в первом приближении запрещен. Сдвиг линии и ее ширина определяются формулами

$$\delta\omega = \frac{\pi_{01}\pi_{10} \Delta\omega_1}{\Delta\omega_1^2 + \pi_{10}^2} + \frac{\pi_{02}\pi_{20} \Delta\omega_2}{\Delta\omega_2^2 + \pi_{20}^2}, \quad \Gamma = \frac{\pi_{01} \Delta\omega_1^2}{\Delta\omega_1^2 + \pi_{10}^2} + \frac{\pi_{02} \Delta\omega_2^2}{\Delta\omega_2^2 + \pi_{20}^2}, \quad (3.6)$$

которые являются естественным обобщением (3.5).

Возвращаясь к проблеме температурной зависимости частоты ЯМР, заметим, что простое соотношение пропорциональности между сдвигом линии и парамагнитной восприимчивостью получается из (3.6) при условии  $\pi_{m0} \gg |\Delta\omega_m|$ . Тогда из (3.6) с учетом (3.1) следует, что

$$\omega_{pe} = \omega_0 + \Delta\omega_1 \frac{\pi_{01}}{\pi_{10}} + \Delta\omega_2 \frac{\pi_{02}}{\pi_{20}} \approx W_0 \omega_0 + W_1 \omega_1 + W_2 \omega_2,$$

т. е. наблюдаемая резонансная частота равна взвешенной с больцмановским фактором частоте резонанса во всех электронных состояниях. Поскольку

$$\omega_i = \gamma_I H - \frac{A_J}{\hbar} \langle J_z \rangle, \quad (3.7)$$

где скобки означают среднее по соответствующему электронному состоянию, то резонансная частота выражается через восприимчивость (ср. (1.6)):

$$\omega_{рез} = \gamma_I H \left( 1 + \frac{A_J}{\gamma_I \hbar g_I \mu_B} \chi_{zz} \right). \quad (3.8)$$

Как видно, для этого требуется сравнительно большая скорость перехода лишь с возбужденных электронных уровней.

В качестве примера рассмотрим температурную зависимость сдвига и ширины линии ЯМР  $^{169}\text{Tm}$  в кристалле  $\text{TmES}$ . Согласно изложенной выше теории, присвоим рассматриваемым электронным состояниям  $|0\rangle$ ,  $|d_1\rangle$ ,  $|d_2\rangle$  (см. рис. 1) индексы 0, 1, 2 соответственно. Только эти три состояния 4f-электронной оболочки определяют температурный ход ширины линии и частоты ЯМР тулия. Остальные электронные уровни лежат намного выше ( $>100\text{ см}^{-1}$ ), и их населенностью можно пренебречь. При вычислении частот  $\omega_i$  по формулам (3.7) волновые функции синглета и дублета следует брать с точностью до линейных по магнитному полю членов, что нетрудно сделать, используя данные табл. I. В результате получаем

$$\omega_1 - \omega_0 = \Delta\omega + \eta, \quad \omega_2 - \omega_0 = -\Delta\omega + \eta, \quad (3.9)$$

где

$$\Delta\omega = \frac{A_J}{\hbar} \langle d_2 | J_z | d_2 \rangle, \quad \eta = \frac{2A_J g_J \mu_B H}{\hbar} \left( \frac{\langle p | J_z | d \rangle^2}{E_p - E_d} - \frac{\langle 0 | J_z | s \rangle^2}{E_s - E_0} \right),$$

а через  $|s\rangle$  и  $|p_{1,2}\rangle$  обозначены состояния, примешиваемые к  $|0\rangle$  и  $|d_{1,2}\rangle$  магнитным полем. Подставляя еще в формулы (3.6) вероятности релаксационных переходов

$$\pi_{10} \approx \pi_{20} = \tau^{-1} \approx \tau_c^{-1}, \quad \pi_{01} = \tau^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right), \quad \pi_{02} = \tau^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta + \hbar\Omega}{kT}\right), \quad (3.10)$$

находим при  $\hbar\Omega \ll kT \ll \Delta$

$$\delta\omega = \frac{2\eta + \Delta\omega(\hbar\Omega/kT)}{1 + \Delta\omega^2\tau^2} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right), \quad \Gamma = \frac{2\Delta\omega^2\tau}{1 + \Delta\omega^2\tau^2} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right). \quad (3.11)$$

В случае быстрых флуктуаций  $\Delta\omega\tau \ll 1$ , и в формуле для сдвига не остается никаких подгоночных параметров. Подставляя вычисленные величины матричных элементов, а также приведенные ранее численные значения фактора Ланде и константы сверхтонкого взаимодействия свободного иона, получим температурный сдвиг параметра ядерного спинного гамильтониана:

$$\delta\alpha_{\parallel} = \frac{\delta\omega}{\delta H} = \left(3,3 + \frac{34,3}{T}\right) \exp\left(-\frac{46}{T}\right). \quad (3.12)$$

Что касается ширины линии, то измеряемое в экспериментах приращение при лоренцевой функции формы связано с  $\Gamma$  простым соотношением  $\delta\nu_T = \Gamma/\pi\sqrt{3}$ . На рис. 11 и 6 приведены результаты измерений температурного изменения парамагнитного сдвига и ширины линии ЯМР  $^{169}\text{Tm}$  в этилсульфате при ориентации магнитного поля параллельно оси  $c$  кристалла. Расчетная кривая для сдвига, полученная по формуле (3.12), неплохо согласуется с экспериментом. Это свидетельствует о том, что в рассматриваемом случае реализуется условие быстрых флуктуаций. Получаемое из теории уширение линии хорошо согласуется с экспериментом (рис. 6, линия 1), если для времени корреляции принять значение  $\tau_c = 3,4 \cdot 10^{-10}$  с, которое не противоречит условию быстрых флуктуаций. Роль времени корреляции в рассматриваемой температурной области играет обратная вероятность перехода в единицу

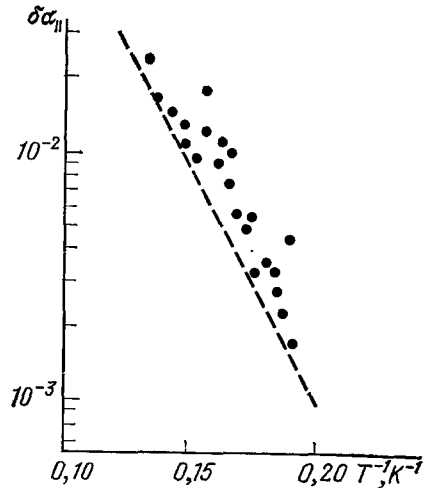


Рис. 11. Приращение парамагнитного сдвига ЯМР  $^{169}\text{Tm}$  в  $\text{TmES}$  в поле  $H_{\parallel}$  с как функция обратной температуры  $^{77,78}$ .

Штриховая линия — результат расчета по формуле (3.12)

времени с возбужденных электронных состояний на основное. Как уже было выяснено ранее, достаточно большая величина этой вероятности обеспечивается диполь-дипольными взаимодействиями редкоземельных ионов, хотя не следует упускать из виду и электрон-колебательные взаимодействия. Малость времени корреляции случайного процесса изменения магнитного поля на ядре позволяет приступить к излучению ядерной релаксации при произвольной ориентации внешнего магнитного поля.

#### б) Релаксация ядер редкоземельных ионов при быстрых флуктуациях сверхтонких полей<sup>79</sup>

При произвольной ориентации внешнего магнитного поля относительно осей кристалла эффективное поле на ядрах редкоземельных ионов в результате тепловых флуктуаций электронных состояний меняется как по величине, так и по направлению. Тем самым применение адиабатической теории исключается, но вследствие отмеченной выше малости времен корреляции случайного процесса для анализа поведения ядерной намагниченности можно воспользоваться неадиабатической теорией Редфилда и Блоха — Вангснеса<sup>58</sup>. Рассматриваемая нами ситуация напоминает «скалярную релаксацию второго рода» в жидкостях, однако специфика поведения электронного момента  $\mathbf{J}$  редкоземельного иона в кристаллическом электрическом и внешнем магнитном полях требует определенной модификации теории применительно к анизотропным системам.

Запишем гамильтониан для ядра со спином  $I = 1/2$ :

$$\mathcal{H} = -\gamma_I \hbar \mathbf{H} \mathbf{I} + A_J \mathbf{I} \mathbf{J} (t), \quad (3.13)$$

где электронный момент  $\mathbf{J} (t)$  случайным образом зависит от времени. Представим далее (3.13) в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_I + \mathcal{H}'(t), \\ \mathcal{H}_I &= -\gamma_I \hbar \mathbf{I} \mathbf{H}', \quad \mathbf{H}' = \mathbf{H} - \frac{A_J}{\gamma_I \hbar} \mathbf{J}_0 = (1 + \tilde{\alpha}^T) \mathbf{H}, \\ \tilde{\alpha}^T &= \frac{A_J}{g_J \mu_B \gamma_I \hbar} \tilde{\chi}^T, \quad \mathcal{H}'(t) = A_J \mathbf{I} \mathbf{F}(t), \quad \mathbf{F}(t) = \mathbf{J}(t) - \mathbf{J}_0, \end{aligned}$$

где индекс 0 обозначает среднее с равновесной электронной матрицей плотности  $\rho_J$ , определяемой гамильтонианом (ср. (1.1)):

$$\mathcal{H}_{e1} = \mathcal{H}_0 + g_J \mu_B \mathbf{H} \mathbf{J}. \quad (3.14)$$

Тогда среднее по ансамблю от  $\mathcal{H}'(t)$  обращается в нуль, а эффективный ядерный гамильтониан  $\mathcal{H}_I$  оказывается функцией температуры. При низких температурах этот гамильтониан переходит в (1.6).

Уравнения движения для ядерного спина имеют вид<sup>58</sup>

$$\frac{d \langle I_\alpha \rangle}{dt} = \gamma_I [\langle \mathbf{I} \rangle \mathbf{H}']_\alpha - \sum_{\beta\beta'} j_{\beta\beta'}(\omega_0) \text{Sp} \{ (\sigma - \sigma_0) [[I_\alpha, I_{-\beta}] I_{\beta'}] \}, \quad (3.15)$$

где  $\langle \mathbf{I} \rangle = \text{Sp} (\sigma \mathbf{I})$ ,  $\sigma$  — матрица плотности ядерной системы,  $\sigma_0$  — ее равновесное значение, индексы  $\alpha, \beta$  отличают циклические компоненты векторов, причем ось  $Z$  направлена вдоль эффективного поля  $\mathbf{H}'$ ,  $\omega_0$  — резонансная частота. Через  $j_{\beta\beta'}$  обозначена спектральная плотность корреляционной функции  $K_{\beta\beta'}$  случайного процесса флуктуаций:

$$j_{\beta\beta'}(\omega) = \left( \frac{A_J}{\hbar} \right)^2 \int_0^\infty K_{\beta\beta'}(t) \exp(i\omega t) dt, \quad (3.16)$$

которая, как обычно, считается вещественной (мнимая часть сводится

к дополнительному малому сдвигу уровней). Поскольку сверхтонкое поле в возбужденных электронных состояниях намного больше, чем в основном ( $\omega_0 \ll \Delta\omega$ ), и  $\Delta\omega\tau_c \ll 1$ , то тем более  $\omega_0\tau_c \ll 1$ , т. е. имеет место условие «сильного сужения», при котором  $j(\omega_0) \approx j(0)$ . Компоненты тензора  $j_{\beta\beta'}$  с  $\beta \neq \beta'$  в рассматриваемых нами ситуациях оказываются малыми, так что уравнения (3.15) принимают форму уравнений Блоха с релаксационными параметрами:

$$\frac{1}{T_1} = j_{xx} + j_{yy}, \quad \frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + j_{zz}. \quad (3.17)$$

Как видно, оценки ширины линии и времени спин-решеточной релаксации сводятся к вычислению корреляционных функций  $K_{\beta\beta'}(t)$ .

Наиболее прост и нагляден полуклассический расчет <sup>77</sup>, из которого вновь вытекает, что роль времени корреляции  $\tau_c$  играет наименьшее из времен жизни электронных стационарных состояний. Но в малых магнитных полях (степень малости своя для каждой ориентации) расщепление возбужденного электронного дублета  $\hbar\Omega$  может оказаться меньше ширины, связанной с конечным временем жизни ( $\sim \tau_c$ ). В этом случае возбужденные состояния могут быть суперпозициями стационарных дублетных состояний и целесообразно вычислять квантовые корреляционные функции:

$$K_{\beta\beta'}(t) = \text{Sp} \{ \rho_J \hat{F}_{\beta'} e^{i\mathcal{H}_{el}t/\hbar} \hat{F}_{\beta} e^{-i\mathcal{H}_{el}t/\hbar} \}. \quad (3.18)$$

При последовательном вычислении этих функций гамильтониан  $\mathcal{H}_{el}$  должен был бы включать в себя решетку и взаимодействие электронов с решеткой, что обеспечило бы квазинепрерывность уровней термостата и, как следствие, затухание корреляционных функций со временем. Вместо этого в качестве  $\mathcal{H}_{el}$  мы по-прежнему будем рассматривать гамильтониан отдельного иона (3.14), а затухание учтем полуфеноменологически, воспользовавшись наличием характерного времени  $\tau_c$ , простым добавлением в правую часть (3.18) множителя  $\exp(-t/\tau_c)$ . Естественно, в случае больших расщеплений ( $\Omega\tau_c \gg 1$ ) рассчитанные таким образом корреляционные функции совпадают с классическими.

Вновь в качестве конкретного примера рассмотрим ион  $^{169}\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{TmES}$ , причем, как и раньше, будем учитывать три нижних электронных состояния. Корреляционную функцию (3.18) удобно вычислять в представлении, в котором диагонален электронный гамильтониан  $\mathcal{H}_{el}$ . Дублет  $|d_{1,2}\rangle$  в первом приближении расщепляется лишь за счет параллельной составляющей  $\mathbf{H}$ . При заданной частоте ядерного резонанса  $\nu = \gamma_I |\mathbf{H}'|/2\pi$  величина магнитного поля, а с ней и зеемановское расщепление дублета сильно зависят от ориентации поля:

$$\hbar\Omega(\theta) = 4\pi g_J \mu_B \nu \sqrt{\left(\frac{a \cos \theta'}{\gamma_{\parallel}}\right)^2 + \left(\frac{b \nu \sin^2 \theta'}{\gamma_{\perp}}\right)^2}; \quad (3.19)$$

здесь  $\gamma_{\parallel}$ ,  $\gamma_{\perp}$  — измеряемые параметры ядерного спинового гамильтониана, угол  $\theta'$  определяет ориентацию поля  $\mathbf{H}'$  (см. раздел 1),

$$a = \langle d | J_z | d \rangle, \quad b = \frac{4\pi g_J \mu_B \langle 0 | J_x | d \rangle^2}{\gamma_{\perp} \Delta}. \quad (3.20)$$

Степень перемешивания  $|d_1\rangle$ ,  $|d_2\rangle$  в состояниях  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  (см. (2.17)), отвечающих зеемановским подуровням дублета, также сильно зависит от ориентации внешнего поля:

$$\frac{q_1}{p_1} = \frac{b \nu \sin^2 \theta' / \gamma_{\perp}}{\sqrt{(a \cos \theta' / \gamma_{\parallel})^2 + (b \nu \sin^2 \theta' / \gamma_{\perp})^2} + (a \cos \theta' / \gamma_{\parallel})} \quad (3.21)$$

(коэффициенты  $p_2$ ,  $q_2$  находятся из условия ортогональности  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ). Вычисления приводят к сравнительно простым выражениям для скоростей

релаксации, пригодным при произвольной ориентации магнитного поля:

$$T_1^{-1} = 2 \left( \frac{A_J}{\hbar} \right)^2 \tau_c \sin^2 \theta' \left[ a^2 + b^2 v^2 \left( 9 \cos^2 \theta' + \frac{1 + \cos^2 \theta'}{1 + \Omega^2 \tau_c^2} \right) \right] \exp \left( -\frac{\Delta}{kT} \right), \quad (3.22)$$

$$T_2^{-1} = (2T_1)^{-1} + 2 \left( \frac{A_J}{\hbar} \right)^2 \tau_c \left[ a^2 \cos^2 \theta' + b^2 v^2 \sin^4 \theta' \times \right. \\ \left. \times \left( 9 + \frac{1}{1 + \Omega^2 \tau_c^2} \right) \right] \exp \left( -\frac{\Delta}{kT} \right). \quad (3.23)$$

Отметим основные особенности полученных релаксационных характеристик. Во-первых, скорости релаксации  $T_1^{-1}$  и  $T_2^{-1}$ , в отличие от результатов ранних работ<sup>67, 89</sup> в явном виде содержат постоянную сверхтонкого взаимодействия. Этот результат очевидным образом связан с принятым нами условием малости времени корреляции ( $A_J \tau_c \ll \hbar$ ) и отражает тот факт, что с ослаблением сверхтонкой связи электронное движение меньше влияет на ядерную релаксацию. При больших же временах корреляции естественно заменить фактор  $\tau_c$  в выражениях (3.22), (3.23) на  $\tau_c^{-1} (A_J/\hbar)^{-2} \times \langle d | J_z | d \rangle^{-2}$ . Необходимость такой замены прямо вытекает из формулы (3.11) для ширины линии в параллельной ориентации при произвольной скорости флуктуаций. В результате как раз получаются релаксационные параметры, не зависящие от сверхтонкого взаимодействия. Если к тому же считать  $\tau_c$  целиком обязанным электрон-фононному взаимодействию, то величина  $\tau_c^{-1} \exp(-\Delta/kT)$ , определяющая теперь времена релаксации, совпадает с вероятностью электронного спин-решеточного перехода с синглетного уровня на дублетный, которая считалась ранее мерилем скорости ядерной релаксации.

Рис. 12. Скорость релаксации поперечной намагниченности ядер  $^{169}\text{Tm}$  в  $\text{TmES}$  как функция обратной температуры<sup>78, 79</sup>. Внешнее магнитное поле перпендикулярно оси с кристалла;  $T_2^{-1} = A \exp(-\Delta/kT)$ . Резонансным частотам 152, 42, 18 и 5 МГц (прямые 1—4) соответствуют предэкспоненциальные множители 3,53; 0,92; 0,53; 0,25 (в ед.  $10^6 \text{ с}^{-1}$ )

Во-вторых, формула (3.22) предсказывает сильную анизотропию спин-решеточной релаксации вблизи параллельной ориентации (фактор  $\sin^2 \theta'$ ). При параллельной ориентации мы имеем дело с адиабатической ситуацией, и этот факт никак не связан с величиной времени корреляции  $\tau_c$ . Поэтому указанная анизотропия вытекала и из прежних расчетов<sup>89</sup>. В-третьих, ширина линии  $T_2^{-1}$  (напомним, что это часть ширины, обусловленная флуктуационным механизмом) в параллельной ориентации от частоты резонанса не зависит; в других ориентациях эта зависимость имеет довольно сложный характер, но в сильных полях (все же не нарушающих условиях  $\Omega \tau_c \ll 1$ ) она упрощается:  $T_2^{-1} = c' + c'' v^2$ ;  $c'$ ,  $c''$  — параметры, зависящие от  $\theta$  и  $T$ . В отличие от  $T_1^{-1}$  ориентационная зависимость  $T_2^{-1}$  довольно гладкая во всем интервале изменений  $\theta$ .

Обратимся к экспериментальным данным<sup>64, 78, 79</sup>. Измерения величины  $\alpha_{\perp}$  при температурах от 4,2 до 15 К показали, что сдвиг линии ЯМР строго пропорционален парамагнитной восприимчивости кристалла (рис. 5). Это вновь подтверждает допущение о малом времени корреляции. Образцы температурных зависимостей скорости поперечной релаксации, полученных на разных частотах, показаны на рис. 12. При любой ориентации кристалла в магнитном поле скорость релаксации меняется с температурой по экспоненциальному закону  $T_2^{-1} = A_0 \exp(-\Delta/kT)$  с единым параметром  $\Delta =$



$= 32 \text{ см}^{-1}$ , в полном соответствии с (3.23). Частотная зависимость  $T^{-1/2}$  при параллельной ориентации, как и ожидалось, не была обнаружена. При двух других ориентациях кристалла в магнитном поле ( $\theta = 35^\circ$  и  $90^\circ$ ) удалось провести измерения в широком диапазоне частот; результаты опытов представлены на рис. 13. При низких частотах, когда температурное уширение относительно мало и форма линии сильно отличается от лоренцевой, точность измерения  $T^{-1/2}$  недостаточно высока. Измерения же на высоких частотах ( $\nu > 20 \text{ МГц}$ ) дают ожидаемую квадратичную зависимость:  $A_\theta \sim c' + c''\nu^2$ .

Приведенные результаты убедительно свидетельствуют в пользу справедливости предложенной теоретической модели и открывают возможность извлечь из экспериментов значение времени корреляции — единственного подгоночного параметра теории Редфилда. И здесь мы сталкиваемся с несколько неожиданным на первый взгляд обстоятельством — получаемые таким образом времена корреляции зависят от ориентации внешнего магнитного поля. Одним из проявлений

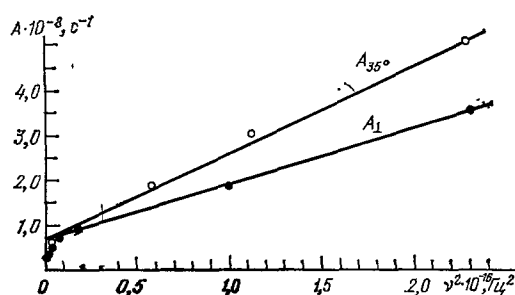


Рис. 13. Предэкспоненциальный множитель скорости поперечной релаксации ядер  $^{169}\text{Tm}$  в  $\text{TmES}$  как функция квадрата резонансной частоты  $^{78,79}$ .

Прямые линии соответствуют формулам  $A_{35^\circ} = 0,6 \cdot 10^6 + 1,1 \cdot 10^{-8} \nu^2$ ,  $A_\perp = 0,6 \cdot 10^6 + 1,3 \cdot 10^{-8} \nu^2$

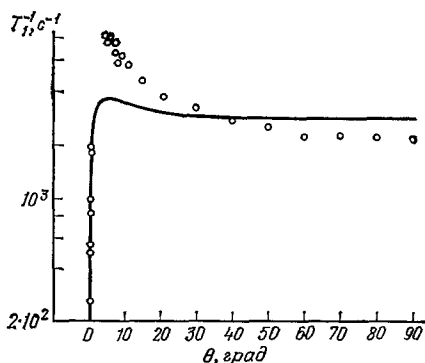


Рис. 14. Ориентационная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер  $^{169}\text{Tm}$  в  $\text{TmES}$  при температуре  $4,2 \text{ К}^{79}$ . Резонансные частоты  $7,5 \text{ МГц}$  ( $\theta = 0-50^\circ$ ) и  $13 \text{ МГц}$  ( $\theta = 3-90^\circ$ ). Сплошная линия — расчет по формулам (2.22) и (3.22)

этой зависимости является заметно больший наклон прямой  $A_{35^\circ}(\nu^2)$  к оси абсцисс по сравнению с  $A_\perp(\nu^2)$  (рис. 13), тогда как при  $\tau_c$ , не зависящем от ориентации, различие в наклонах  $A_\theta$ , согласно формуле (3.23), должно быть очень малым. Очень наглядно зависимость  $\tau_c(\theta)$  проявляется в экспериментах по измерению  $T_1$ . Ориентационная зависимость  $T^{-1}(\theta)$  при  $4,25 \text{ К}$  изображена на рис. 14. Четко проявляется предсказываемое теорией резкое уменьшение  $T^{-1}$  при  $\theta \rightarrow 0$ . Однако вследствие чрезвычайно сильной анизотропии тензора  $\tilde{\alpha}$  величина  $\sin^2 \theta'$  близка к единице в интервале углов  $3^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ , поэтому наблюдаемое возрастание (примерно в четыре раза) скорости ядерной спин-решеточной релаксации при изменении  $\theta$  от  $90^\circ$  до  $7,5^\circ$  может быть лишь следствием роста времени корреляции  $\tau_c$ .

Если бы время жизни иона в возбужденном состоянии регламентировалось в основном электрон-колебательным взаимодействием, то  $\tau_c^{-1}$  представляло бы собой вероятность спонтанного перехода иона в основное состояние с излучением фонона с энергией  $\Delta \pm (\hbar\Omega/2)$ . Поскольку  $\hbar\Omega$  при всех ориентациях гораздо меньше  $\Delta$ , возможная угловая зависимость  $\tau_c^{-1}$ , связанная с изменением  $\hbar\Omega$ , совершенно незначительна. Таким образом, мы приходим к заключению, что время жизни иона  $\text{Tm}^{3+}$  в возбужденном состоянии определяется главным образом межчастичными взаимодействиями типа диполь-дипольного, квадруполь-квадрупольного или через поле фононов. Приближенные оценки  $\tau_c(\theta)$ , выполненные в разделе д) гл. 2, качественно и в значительной мере количественно согласуются с экспериментом (рис. 14).

В чисто параллельной ориентации  $\mathbf{H} \parallel c$  небольшие поперечные составляющие сверхтонкого поля, вызывающие релаксационные переходы, могут появиться вследствие локальных искажений симметрии кристаллического потенциала. Локальные искажения могут быть как статическими (дефекты структуры), так и динамическими — обусловленными колебаниями решетки. В недостаточно совершенных кристаллах этот эффект может почти полностью замаскировать резкий провал  $T^{-1}$  в окрестности  $\theta = 0$ , что, по-видимому, и имеет место в  $\text{LiTmF}_4$  <sup>67, 76</sup>.

### в) Релаксация ядер диамагнитных атомов

В результате переходов электронной оболочки основных редкоземельных ионов между различными состояниями случайным образом меняется магнитное поле не только на собственном ядре, но также на примесных парамагнитных центрах, на ядрах соседних диамагнитных атомов, таких, как  $^{19}\text{F}$  в  $\text{LiTmF}_4$  или протоны в  $\text{TmES}$ . Подобные флуктуации могут вызвать релаксацию соответствующих магнитных центров. Условие быстрых флуктуаций  $\omega_0 \tau_c \ll 1$  для ядерного резонанса  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  выполняется с большим запасом, и для расчета времени спин-решеточной релаксации можно воспользоваться формулами (3.16)—(3.18). При этом в качестве случайного возмущения будет выступать взаимодействие указанных ядер с 4f-электронами редкоземельных ионов. Наиболее очевидным из таких взаимодействий является магнитное диполь-дипольное взаимодействие, и гамильтониан возмущения в этом случае записывается в виде

$$\mathcal{H}'(t) = \gamma_i \hbar g_J \mu_B \sum_{i\beta\beta'} B_{\beta\beta'}^{(i)} I_\beta (J_\beta^{(i)} - J_{0\beta}^{(i)}), \quad (3.24)$$

$$B_{\beta\beta'}^{(i)} = r_i^{-3} \left( \delta_{\beta\beta'} - \frac{3r_{i\beta} r_{i\beta'}}{r_i^2} \right)$$

Суммирование здесь проводится по редкоземельным ионам, окружающим ядро,  $r_i$  — расстояние от ядра до  $i$ -го иона. Перепишем (3.24) в виде  $\mathcal{H}'(t) = \gamma_i \hbar g_J \mu_B \mathbf{I} \mathbf{G}(t)$ , где  $G_\beta(t) = \sum_{i\beta'} B_{\beta\beta'}^{(i)} (J_\beta^{(i)}(t) - J_{0\beta}^{(i)})$ . Будем считать флуктуации различных ионов некоррелированными — это приближение оправдано при наличии достаточно большого числа соседей. Тогда корреляционные функции для случайной величины  $\mathbf{G}(t)$  просто выражаются через уже введенные в предыдущем разделе одноионные корреляционные функции  $K_{\beta\beta'}(t)$  (см. (3.18)):

$$K'_{\beta\beta'}(t) = \langle G_\beta(t) G_{\beta'} \rangle = \sum_{i\beta''} B_{\beta\beta''}^{(i)} B_{\beta''\beta'}^{(i)} \langle F_{\beta''}(t) F_{\beta''} \rangle$$

где угловые скобки означают среднее по равновесному распределению (классическое или квантовое). Соответственно и времена релаксации выражаются через спектральные функции предыдущего раздела и некоторые решеточные суммы, например

$$T_1^{-1} = \left( \frac{\gamma_i \hbar g_J \mu_B}{A_J} \right)^2 \sum_{i\beta\beta'} (B_{\beta\beta}^{(i)} B_{\beta\beta}^{(i)} + B_{\beta\beta'}^{(i)} B_{\beta'\beta}^{(i)}) j_{\beta\beta'}(0) \quad (3.25)$$

Напомним, что ось  $Z$  здесь направлена вдоль эффективного магнитного поля  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  на ядре диамагнитного атома и различие в направлениях  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  и  $\mathbf{H}$  не столь разительно, как для ядер основных редкоземельных ионов. Для трехуровневых систем типа рассмотренных ранее выпишем времена релаксации для случая  $\mathbf{H} \parallel c$  (в этом случае отлична от нуля лишь компонента  $j_{cc}$  спек-

тральной плотности):

$$T_1^{-1} = 18\gamma_i^2 g_i^2 \mu_B^2 \tau_c \langle d|J_z|d \rangle^2 \sum_i r_i^{-6} \sin^2 \theta_i \cos^2 \theta_i \exp \left( -\frac{\Delta}{kT} \right),$$

$$T_2^{-1} = \gamma_i^2 g_i^2 \mu_B^2 \tau_c \langle d|J_z|d \rangle^2 \sum_i r_i^{-6} [9 \sin^2 \theta_i \cos^2 \theta_i +$$

$$+ 2(1 - 3 \cos^2 \theta_i)^2] \exp \left( -\frac{\Delta}{kT} \right);$$

здесь  $\theta_i$  — угол между осью  $c$  и радиусом-вектором  $r_i$ . На рис. 15 приведены результаты измерения  $T_1$  для ядер  $^{19}\text{F}$  в  $\text{LiTmF}_4$  <sup>76</sup>. Штриховой линией дан результат расчета:  $T_1^{-1} = 1,25 \cdot 10^3 \exp(-46/T)$  по формуле (3.26) с использованием необходимых данных о структуре кристалла <sup>90</sup>, волновых функциях иона  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллическом поле <sup>26, 57</sup>, а также значения  $\tau_c = 1,2 \cdot 10^{-11}$  с, которое получается по формуле (2.18) для вероятности диполь-дипольного перехода возбуждения на соседний ион. Согласно с экспериментом следует признать вполне удовлетворительным, имея в виду, что расчет проводился без использования каких-либо подгоночных параметров.

Отметим еще, что, поскольку ЯМР ядер диамагнитных атомов часто наблюдается до значительно более высоких температур, чем для ядер основных редкоземельных ионов, условие низких температур  $W_0 \gg W_1, W_2$  перестает выполняться и это приводит к усложнению выражений для корреляционных функций. Так, в (3.26) при  $W_1 \approx W_2$  вместо фактора  $\exp(-\Delta/kT)$  будем иметь  $[1 + 4 \exp \times (-2\Delta/kT)] \times [1 + 2 \exp(-\Delta/kT)]^{-3} \exp \times (-\Delta/kT)$ . С повышением температуры возникают и другие осложнения, которые труднее учесть количественно — это и заселение более высоколежащих уровней, и появление некоторой температурной зависимости времени корреляции  $\tau_c$ . Например, при  $kT \gg \Delta$  электрон-фононный вклад в  $\tau_c^{-1}$  зависит от температуры линейно, ибо при высоких температурах вынужденные переходы в основное состояние преобладают над спонтанными.

Примесные парамагнитные центры с малой скоростью собственной релаксации в решетку типа ионов в  $S$ -состоянии также могут более эффективно релаксировать посредством флуктуаций соседних редкоземельных ионов. В этом случае условие малости времени корреляции ввиду больших частот ЭПР будет, очевидно, часто нарушаться. При выполнении же этого условия времени релаксации можно приближенно рассчитывать по формулам (3.25), (3.26) с заменой  $(\gamma_i \hbar / \mu_B)$  на  $g$ -фактор примесного иона.

### г) Релаксация через парамагнитные примеси

Эффективность релаксационных процессов, связанных с тепловым возбуждением электронных состояний основных РЗ ионов, уменьшается при понижении температуры как  $\exp(-\Delta/kT)$ . При достаточно низких температурах в действие вступает обычный для диэлектриков механизм ядерной

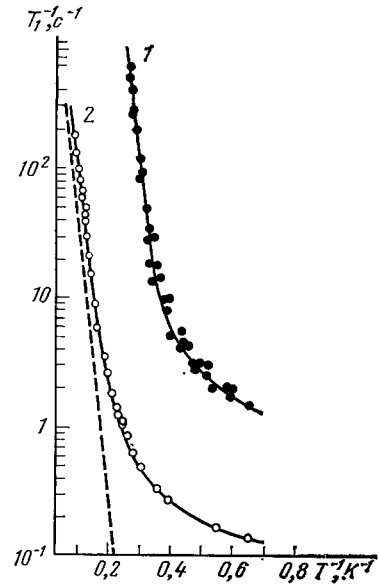


Рис. 15. Спин-решеточная релаксация ядер  $^{169}\text{Tm}$  (1) и  $^{19}\text{F}$  (2) в  $\text{LiTmF}_4$  с примесью 0,01 %  $\text{Er}^{3+}$  <sup>76</sup>. Внешнее магнитное поле параллельно оси  $c$  кристалла, резонансная частота 10,6 МГц. Штриховая линия — расчетная скорость релаксации ядер  $^{19}\text{F}$  (см. (3.26), (2.18))

релаксации через примесные парамагнитные центры. Это хорошо видно на рис. 15: температурный ход скоростей релаксации ядер  $^{19}\text{F}$  при  $T < 5$  К и ядер  $^{169}\text{Tm}$  при  $T < 3$  К резко замедляется, и при самых низких температурах ядерные моменты тулия релаксируют всего лишь в десять раз быстрее, чем ядра фтора. Последний факт явно указывает на то, что релаксация разных ядер идет по одному каналу, а именно через парамагнитные примеси. Наблюдаемое десятикратное различие в скоростях  $T^{-1}$  легко получить, умножив отношение концентраций ядер ( $n_{\text{Tm}}/n_{\text{F}} = 1/4$ ) на отношение квадратов их магнитных моментов ( $\gamma_{\text{T}}^2/\gamma_{\text{F}}^2 = 36$ ). Характер релаксационных процессов, которые протекают в сложной системе, состоящей из ядерного зеемановского резервуара (I) с теплоемкостью  $c_{\text{I}}$ , диполь-дипольного резервуара (ДДР) примеси (d) с теплоемкостью  $c_{\text{d}}$  и резервуара решеточных колебаний (l), зависит от соотношения скоростей установления теплового равновесия между ее составными частями.

Рассмотрим условия релаксации ядер тулия в аксиально-симметричных кристаллах типа  $\text{LiTmF}_4$  и  $\text{TmES}$ , ограничиваясь случаем ориентации магнитного поля вдоль оси  $c$ . Для оценки скоростей релаксации будем использовать известные соотношения<sup>59,91-93</sup>, модифицируя их в соответствии с рассматриваемой задачей. Так, скорость спин-спиновой релаксации парамагнитных центров  $\tau_2^{-1}$  положим равной ларморовской частоте спина  $S$  в локальном поле, создаваемом соседним примесным спином:

$$\tau_2^{-1} = \frac{g_{\perp}^2 \mu_{\text{B}}^2 f_{\text{s}}}{\hbar a^3}$$

( $a$  — постоянная решетки кристалла). Заметим, что в этой формуле мы использовали величину  $g_{\perp}$ , поскольку скорость  $\tau_2^{-1}$  определяется осциллирующим локальным полем, создаваемым поперечной компонентой магнитного момента примесного иона. В качестве среднего квадрата частоты ДДР разумно принять второй момент линии ЭПР примеси (ср. (2.11)),

$$\omega_{\text{d}}^2 = \frac{(2g_{\parallel}^2 + g_{\perp}^2)^2 \mu_{\text{B}}^4 f_{\text{s}} \Sigma_{\text{s}}}{16\hbar^2}.$$

Ядерная релаксация через парамагнитную примесь обусловлена взаимодействием типа  $I_{-}S_z$ , т. е. взаимодействием поперечной компоненты ядерного момента и продольной компоненты электронного. Поэтому, рассматривая релаксацию ядер тулия в магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel c$ , мы должны использовать величины  $\gamma_{\perp}$  и  $g_{\parallel}$  в известных формулах для скоростей передачи энергии из ядерного зеемановского резервуара в решетку ( $T_{\text{Il}}^{-1}$ ) и ДДР примеси ( $T_{\text{Id}}^{-1}$ ). В результате все интересующие нас представления о релаксации ядер ван-флековских ионов через примесные центры сосредоточиваются в следующих соотношениях:

$$\begin{aligned} T_{\text{Il}}^{-1} &\approx \frac{2\pi}{5} \frac{\gamma_{\perp}^2 g_{\parallel}^2 \mu_{\text{B}}^2 f_{\text{s}} n_{\text{Tm}}}{d^3 \omega_{\text{I}}^2 \tau_1} \text{sch}^2 \frac{g_{\parallel} \mu_{\text{B}} H}{2kT}, \\ T_{\text{Id}}^{-1} &\approx \frac{2\pi}{5} \frac{\gamma_{\perp}^2 g_{\parallel}^2 g_{\perp}^2 \mu_{\text{B}}^4 f_{\text{s}} n_{\text{Tm}}}{\hbar d^3 a^3 \omega_{\text{d}}^2} \text{sch}^2 \frac{g_{\parallel} \mu_{\text{B}} H}{2kT}, \\ T_{\text{dI}}^{-1} &= \frac{c_{\text{I}}}{c_{\text{d}}} T_{\text{Id}}^{-1}, \quad T_{\text{dI}}^{-1} = (2-5) \tau_1^{-1}, \\ \frac{c_{\text{I}}}{c_{\text{d}}} &= \frac{16\hbar^2 \omega_{\text{d}}^2}{f_{\text{s}} (2g_{\parallel}^2 + g_{\perp}^2)^2 \mu_{\text{B}}^4 \Sigma_{\text{s}}}; \end{aligned} \quad (3.27)$$

здесь  $d$  — радиус барьера спиновой диффузии,  $n_{\text{Tm}}$  — концентрация ван-флековских ионов,<sup>†</sup>  $T_{\text{dI}}^{-1}$  и  $T_{\text{Id}}^{-1}$  — скорости передачи энергии из ДДР примеси в ядерный зеемановский резервуар и решетку, соответственно;  $\tau_1$  — время электронной спин-решеточной релаксации примеси.

Обратимся к опыту<sup>67</sup>. На рис. 16 показаны результаты измерений скорости релаксации продольной намагниченности ядер тулия в трех кристал-

лах  $\text{LiTmF}_4$ , содержащих примесь ионов  $\text{Er}^{3+}$  в количестве  $f_{\text{Er}} = 1 \cdot 10^{-4}$  (1),  $4 \cdot 10^{-4}$  (2) и  $3 \cdot 10^{-3}$  (3). Как видно, при самых низких температурах скорость релаксации не зависит от температуры, а функциональная зависимость ее от концентрации примеси близка к квадратичной. Проведем численную оценку скорости  $T_{1d}^{-1}$ . Учитывая, что ион  $\text{Er}^{3+}$  обладает большим магнитным моментом ( $g_{\parallel} = 2,960$ ,  $g_{\perp} = 8,074$  <sup>76</sup>), примем радиус диффузионного барьера равным 20 Å. Тогда для трех изученных образцов  $\text{LiTmF}_4$  получаем следующие значения  $T_{1d}^{-1}$ : 1—2,6 с<sup>-1</sup>, 2—41 с<sup>-1</sup>, 3—2,3·10<sup>3</sup> с<sup>-1</sup>. Соответствующие экспериментальные значения скорости продольной релаксации  $T_1^{-1}$ : 1—2 с<sup>-1</sup>, 2—30 с<sup>-1</sup>, 3—1,3·10<sup>3</sup> с<sup>-1</sup> подтверждают, что величина  $d$  выбрана разумно. Детальные оценки скоростей (3.27) с использованием известных времен  $\tau_1$  <sup>76</sup> показывают, что в рассматриваемом примере реализуются неравенства  $T_{1d}^{-1}, T_{d1}^{-1} \ll T_{d1}^{-1}$ , и измеряемая в сильном магнитном поле скорость релаксации продольной намагниченности ядер тулия совпадает со скоростью передачи энергии из ядерного зеемановского резервуара в ДДР примесных центров  $\text{Er}^{3+}$ . Таким образом, при низких температурах спин-решеточная релаксация ядер ван-Флековских ионов в кристаллах, содержащих парамагнитные примеси, в принципе не отличается от релаксации ядер диамагнитных атомов. Роль 4f-электронов сводится здесь лишь к усилению диполь-дипольного взаимодействия ядер с примесными парамагнитными центрами, за счет которого скорость ядерной релаксации оказывается больше обычной в  $(1 + \alpha)^2$  раз.

Отметим, что при очень низких температурах ( $kT \ll g_{\parallel} \mu_B H$ ), когда становится существенной электронная поляризация примесных ионов, эффективность рассмотренного механизма релаксации, согласно формулам (3.27), вновь резко падает. На этом как раз и основан известный эффект «замораживания» ядерной поляризации <sup>94</sup>. В этих условиях, по-видимому, ядерная спин-решеточная релаксация осуществляется путем непосредственной передачи энергии спинов в решетку.

#### д) Однофононные релаксационные процессы и ядерный акустический резонанс

Сверхтонкое поле на ядрах редкоземельных ионов модулируется не только вследствие реальных переходов между электронными состояниями, обусловленных, скажем, диполь-дипольными или электрон-колебательными взаимодействиями ионов. Колебания решетки, возмущая кристаллический потенциал, приводят тем самым к малому изменению намагниченности в каждом из электронных состояний, в том числе и основном синглетном состоянии. Вследствие этого становятся возможными прямые релаксационные переходы между ядерными подуровнями с излучением или поглощением одного фонона соответствующей частоты. Эффективный гамильтониан спин-фононного взаимодействия имеет следующий вид:

$$\mathcal{H}'_{\text{eff}} = G_{\alpha\gamma\delta} (I_{\alpha} H_{\beta} + I_{\beta} H_{\alpha}) e_{\gamma\delta} + P_{\alpha\beta\gamma\delta} I_{\alpha} I_{\beta} e_{\gamma\delta} \equiv U_{\gamma\delta} e_{\gamma\delta}, \quad (3.28)$$

где  $e_{\gamma\delta}$  — тензор деформации. Если ядерный спин  $I = 1/2$ , то существен лишь первый член  $\mathcal{H}'_{\text{eff}}$ . Константы спин-фононного взаимодействия можно

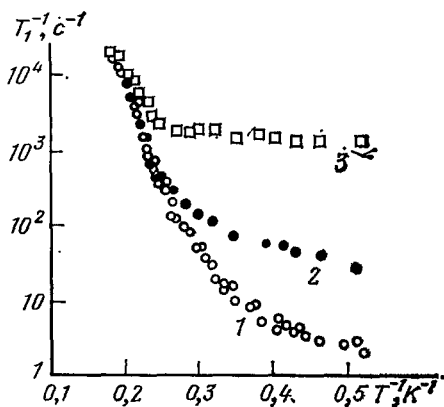


Рис. 16. Спин-решеточная релаксация ядер  $^{169}\text{Tm}$  в  $\text{LiTmF}_4$  с примесью 0,01 % (1), 0,04 % (2) и 0,30 % (3) ионов  $\text{Er}^{3+}$  <sup>67</sup>. Внешнее магнитное поле параллельно оси с кристалла, резонансная частота 10,6 МГц

выразить через потенциал деформации

$$\Delta V = \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} e_{\alpha\beta}, \quad (3.29)$$

если в формуле, определяющей эффективный ядерный спиновый гамильтониан (1.6) в основном состоянии, записать электронные волновые функции и энергетические интервалы в первом приближении по возмущению  $\Delta V$ . В результате получим

$$G_{\alpha\beta\gamma\delta} = g_J \mu_B A_J \{ \langle 0 | J_\alpha C_0 V_{\gamma\delta} C_0 J_\beta + J_\alpha C_0 J_\beta C_0 V_{\gamma\delta} + V_{\gamma\delta} C_0 J_\alpha C_0 J_\beta | 0 \rangle - \\ - \langle 0 | V_{\gamma\delta} | 0 \rangle \langle 0 | J_\alpha C_0 J_\beta | 0 \rangle \}, \quad (3.30)$$

где энергии и волновые функции берутся в нулевом по деформации приближении. Тензор  $P_{\alpha\beta\gamma\delta}$  выглядит точно таким же образом, лишь вместо коэффициента  $g_J \mu_B$  в (3.30) должна фигурировать константа сверхтонкого взаимодействия  $A_J$ . Константы электрон-фоонного взаимодействия в (3.29) в принципе могут быть рассчитаны на основе усовершенствованных теорий кристаллического поля<sup>95</sup> или найдены из экспериментов по давлению, спин-решеточной релаксации примесных парамагнитных ионов. Отметим, что при обычно используемых в экспериментах магнитных полях порядка нескольких килоэрстед вклад в релаксацию ядерных спинов с  $I > 1/2$  от первого члена  $\mathcal{H}'_{\text{eff}}$  (3.28) сопоставим по величине и даже несколько превышает вклад второго члена, тогда как для электронных спинов, как правило, наиболее важный вклад в релаксацию вносят слагаемые гамильтониана, квадратичные по спиновым переменным<sup>87</sup>.

Скорость релаксационных переходов между ядерными подуровнями  $i, f$  при использовании дебаевской модели колебаний решетки может быть записана в стандартной форме<sup>96</sup>:

$$T_1^{-1} = w_{if} + w_{fi} = \frac{\omega_0^3}{6\pi\hbar d_0 v^5} \text{cth} \left( \frac{\hbar\omega_0}{2kT} \right) \sum_r g_r |\langle i | U_r | f \rangle|^2, \quad (3.31)$$

где  $\omega_0$  — частота перехода,  $d_0$  — плотность кристалла,  $1/v^5 = (2/5 v_l^4) + (3/5 v_t^4)$ ,  $v_l$  и  $v_t$  — скорости продольного и поперечного звука,  $U_r$  — комбинации компонент тензора второго ранга  $V_{\gamma\delta}$ , определенного равенством (3.28), преобразующиеся при поворотах как одинаковым образом нормированные вещественные сферические функции. Коэффициенты  $g_r$  в (3.31) — величины порядка единицы.

Абрагам и Блинн<sup>16</sup> предложили следующий прием для приближенной оценки времени релаксации (3.31). Ограничимся рассмотрением лишь слагаемого  $\mathcal{H}'_{\text{eff}}$ , линейного по полю. Тогда в матричном элементе оператора  $U_r$  можно выделить сомножитель  $g_J \mu_B A_J \hbar |J|/\Delta$ , где  $|J|$  — величина порядка матричных элементов оператора  $J_\alpha$ . По абсолютной величине выделенный сомножитель как раз порядка энергии  $\hbar\omega_0$ , тогда как оставшаяся часть матричного элемента  $\langle i | U_r | f \rangle$  может быть приближенно представлена в виде  $\langle 0 | V_r C_0 J | 0 \rangle$ . Но такое же выражение получается в результате вычисления скорости релаксационного перехода между состояниями  $i, f$  электронного крамерсова дублета за счет взаимодействия (3.29), поскольку матричные элементы  $\langle i | V_r | f \rangle$  отличны от нуля лишь с учетом поправок первого порядка по магнитному полю к состояниям  $i, f$ . Все отличие между ядерной и электронной ситуациями будет заключаться лишь в резонансных частотах, и можно написать

$$T_{1\text{ял}}^{-1} \approx \tau_{1\text{эл}}^{-1} \left( \frac{\omega_{\text{ял}}}{\omega_{\text{эл}}} \right)^5 \text{cth} \left( \frac{\hbar\omega_{\text{ял}}}{2kT} \right) \text{th} \frac{\hbar\omega_{\text{эл}}}{2kT}, \quad (3.32)$$

где  $\tau_{1\text{эл}}$  — время электронной спин-решеточной релаксации крамерсовых редкоземельных ионов с сопоставимыми расщеплениями  $\Delta$  в кристаллическом поле и в подходящих по плотности и скорости звука матрицах.

Рассматриваемый нами релаксационный механизм является очень слабым. Согласно расчету Вайсфельда<sup>89</sup>, время релаксации ядер  $^{169}\text{Tm}$  в  $\text{TmES}$  при температуре 4,2 К в поле 500 Э, перпендикулярном оси  $c$  кристалла, должно быть порядка  $10^{11}$  с. Однако вероятность прямого релаксационного перехода растет с увеличением магнитного поля как  $H^4$ . Полагая  $H = 80$  кЭ, мы получаем  $T_1 = 150$  с при  $T = 4,2$  К и 9 часов при 0,02 К. Как видно, оценки оставляют надежду на то, что спиновую систему ядер ван-флековских ионов удастся охладить до сверхнизких температур «методом грубой силы».

При использовании умеренных магнитных полей подходящим методом изучения ядерного спин-фононного взаимодействия оказывается метод ядерного акустического резонанса. Резонансное поглощение ультразвука можно рассматривать<sup>87</sup> как обращенное явление магнитной релаксации, осуществляющейся при помощи однофононных процессов. Поэтому изложенные выше соображения применимы и для оценки величины поглощения звука ядрами ван-флековских ионов. Коэффициент поглощения звука<sup>87</sup> в результате переходов между ядерными подуровнями  $i, f$  имеет вид

$$\sigma_{if}^{zv} = \frac{\pi n \omega_0}{\hbar d_0 v^3} g(\omega) \text{th} \left( \frac{\hbar \omega_0}{2kT} \right) \left| \sum_r \langle i | U_r | f \rangle e_r \right|^2, \quad (3.33)$$

где  $n$  — концентрация ядер,  $g(\omega)$  — нормированная на единицу функция формы линии ЯМР,  $e_r$  — аналогичная  $U_r$  комбинация компонент тензора второго ранга  $\lambda_{\alpha\beta}$ , составленного из единичных векторов направления распространения звука  $\lambda$  и его поляризации  $\phi$ . Вследствие высокой концентрации поглощающих центров и больших сравнительно с обычными для ЯМР частот получаются вполне измеримые на эксперименте величины указанного коэффициента. Впервые ядерный акустический резонанс в ван-флековском парамагнетике наблюдался на ядрах  $^{141}\text{Pr}$  ( $I = 5/2$ ) в трифториде празеодима<sup>33</sup>. Измерения проводились при температуре 4,2 К с использованием продольного ультразвука частот 21 и 36 МГц. Оценка коэффициента поглощения дала величину  $\sigma \sim 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ . Сильное резонансное поглощение ( $\sigma \sim 3 \text{ см}^{-1}$  при  $T = 1,6$  К) продольных акустических волн с частотой 800 МГц в монокристалле  $\text{HoVO}_4$  наблюдали Блини и др.<sup>97</sup>. Путем изучения резонансного поглощения звука с различными направлениями распространения и поляризациями можно получить практически все константы спин-фононного взаимодействия, а тем самым и надежные оценки скорости однофононной релаксации ядер ван-флековских ионов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги обсуждению ядерного магнитного резонанса в редкоземельных ван-флековских парамагнетиках, отметим, что большинство наблюдаемых аспектов явления удастся объяснить взаимодействием ядер с остаточным электронным магнитным моментом РЗ ионов в синглетном основном состоянии и модуляцией этого взаимодействия вследствие связи электронных моментов между собой и с колебаниями кристаллической решетки. При низких температурах ( $kT \ll \Delta$ ) картина спектров ЯМР сводится к уже хорошо известной и описанной ранее<sup>15, 16</sup>. С повышением температуры (начиная с температур жидкого гелия и выше) наиболее существенной оказывается модуляция сверхтонкого взаимодействия в результате реальных перескоков ван-флековских ионов между основным и ближайшими возбужденными состояниями. В рамках единой простой теории, в основу которой положен случайным образом меняющийся со временем гамилтониан сверхтонкого взаимодействия, описываются температурные зависимости сдвигов и ширин линий ЯМР, времен спин-решеточной релаксации собственных ядер ван-флековских ионов и ядер диамагнитных атомов, а также частотные и ориентационные зависимости этих величин. Теория согласуется

с экспериментом не только качественно, но и в значительной мере количественно, причем для этого не требуется прибегать к каким-либо подгоночным параметрам. Электронные возбуждения ван-флековских ионов рассматривались нами как локализованные квазичастицы, случайным образом диффундирующие между узлами решетки. Дальнейшее усовершенствование теории может быть достигнуто путем трактовки этих возбуждений как экситонов в молекулярных кристаллах<sup>98</sup>. Полезно также более строго рассмотреть случай промежуточной скорости флуктуаций ( $\omega_0\tau_c \sim 1$ ), реализуемый в ЭПР примесных ионов<sup>28, 29</sup>.

В настоящее время центр тяжести экспериментальных исследований ядерного магнетизма ван-флековских парамагнетиков, как и ядерного магнетизма вообще, смещается в область сверхнизких температур. Наибольший интерес здесь представляют такие проблемы, как ядерное магнитное упорядочение<sup>16, 83, 84, 99, 100</sup>, связь ядерной спиновой системы с другими спинами в кристалле и с кристаллической решеткой<sup>31, 32, 43, 44</sup>, непосредственный контакт ядерных спинов в твердом теле с ядрами окружающего гелия-3<sup>85, 101</sup>. Резкое замедление процессов ядерной релаксации делает эксперименты при сверхнизких температурах очень длительными и сложными. Можно надеяться на то, что специфические особенности ван-флековских парамагнетиков значительно облегчат постановку ЯМР экспериментов и расширят их возможности.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зарипов М. М.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, т. 22, с. 1220.
2. Elliott R. J.— Proc. Phys. Soc., 1957, v. 70, p. 119.
3. Альтшулер С. А., Ястребов В. Н.— ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 382.
4. Альтшулер С. А., Теплов М. А.— Письма ЖЭТФ, 1967, т. 5, с. 209.
5. Альтшулер С. А.— Ibidem, 1966, т. 3, с. 177.
6. Andres K., Bucher E.— Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 1221.
7. Andres K., Bucher E.— J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 1522.
8. Минеева Р. М.— ФТТ, 1963, т. 5, с. 1403.
9. Минеева Р. М.— ФТТ, 1966, т. 8, с. 2222.
10. Шекун Л. Я.— Ibidem, с. 2929.
11. Теплов М. А.— ЖЭТФ, 1967, т. 53, с. 1510.
12. Теплов М. А.— ФТТ, 1968, т. 10, с. 2548.
13. Альтшулер С. А., Аухадеев Ф. Л., Теплов М. А.— Письма ЖЭТФ, 1969, т. 9, с. 46.
14. Царевский С. Л.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 2047.
15. Альтшулер С. А., Теплов М. А.— В кн.: Проблемы магнитного резонанса.— М.: Наука, 1978, с. 14.
16. Teylov M. A.— In: Proc. of 2-nd Intern. Conference on Crystal Field Effects in Metals and Alloys. Zürich. 1976/Ed. A. Furrer.— N.Y.: Plenum Press, 1977, p. 318.
17. Abragam A., Bleaney B.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1983, v. 387, p. 221.
18. Veenendaal E. J., Brom H. B., Huiskamp W. J.— Physica. Ser. B, 1983, v. 121, p. 1.
19. Erickson L. E.— Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 4731.
20. Shelby R. M., Macfarlane R. M.— Phys. Rev. Lett., 1981, v. 47, p. 1172.
21. Nielsen L.— J. Less-Common Metals, 1983, v. 94, p. 243.
22. Zevin V., Barbov E.— Zs. Phys. Ser. B, 1980, Bd 39, S. 173.
23. Gering G. A., Gering K. A.— Rept. Progr. Phys., 1975, v. 31, p. 1.
24. Белов К. П., Катаев Г. И., Левитин Р. З., Никитин С. А., Соколов В. И.— УФН, 1983, т. 140, с. 271.
25. Альтшулер С. А., Кротов В. И., Малкин Б. З.— Письма ЖЭТФ, 1980, т. 32, с. 232.
26. Lüthi B., Mullen M. E., Bucher E.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 95.
27. Аухадеев Ф. Л., Жданов Р. Ш., Теплов М. А., Терпиловский Д. Н.— ФТТ, 1981, т. 23, с. 2225.
28. Harley R. T., Manning D. I.— J. Phys. Ser. C, 1978, v. 11, p. L633.
29. Mehran F., Stevens K. W. H.— Phys. Rept., 1982, v. 85, p. 123.
30. Mehran F., Stevens K. W. H., Plaskett T. S., Fitzpatrick W. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1983, v. 27, p. 548.
31. Конов И. С., Теплов М. А.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 853.



31. Аухадеев Ф. Л., Гревцев В. А., Конов И. С., Тагиров М. С., Теплов М. А.— Ibidem, с. 2107.
32. Теплов М. А., Штаудте М., Феллер Г.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 2460.
33. Альтшулер С. А., Дуглав А. В., Хасанов А. Х., Большаков И. Г., Теплов М. А.— Письма ЖЭТФ, 1979, т. 29, с. 680.
34. Конов И. С., Теплов М. А.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 285.
35. Bleaney B., Robinson F. N. H., Smith S. H., Wells M. R.— J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. L385.
36. Bleaney B., Harley R. T., Ryan J. F., Wells M. R., Wiltshire M. C. K.— Ibidem, 1978, v. 11, p. 3059.
37. Bleaney B., Stephen A. G., Walker P. J., Wells M. R.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1982, v. 381, p. 1.
38. Bleaney B., Robinson F. N. H., Wells M. R.— Ibidem, 1978, v. 362, p. 179.
39. Егоров А. В., Ливанова Л. Д., Тагиров М. С., Теплов М. А.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 2836.
40. Jones E. D.— J. Phys. and Chem. Sol., 1968, v. 29, p. 1305.
41. Jones E. D., Schmidt V. H.— J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 1406.
42. Bleaney B., Wells M. R.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1980, v. 370, p. 131.
43. Suzuki H., Inoue T., Higashino Y., Ohtsuka T.— Phys. Lett. Ser. A, 1980, v. 77, p. 185.
44. Suzuki H., Inoue T., Ohtsuka T.— Physica. Ser. B, 1981, v. 107, p. 563.
45. Suzuki H., Higashino Y., Ohtsuka T.— J. Low Temp. Phys., 1980, v. 41, p. 449.
46. Bleaney B., Pasma J. H. T., Wells M. R.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1983, v. 387, p. 75.
47. Bleaney B., Gregg J. F., Leask M. J. M., Wells M. R.— J. Magn. and Magn. Mater., 1983, v. 31—34, p. 1061.
48. Bleaney B.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1981, v. 376, p. 217.
49. Jones E. D.— Phys. Rev. Lett., 1967, v. 19, p. 432.
50. Jones E. D.— Coll. Int. du C.N.R.S., 1970, t. 2, p. 495.
51. Weaver H. T., Schirber J. E.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 951.
52. Weaver H. T., Schirber J. E., Morosin B.— Sol. State Comm., 1977, v. 23, p. 785.
53. Kaplan N., Williams D. L., Grayevsky A.— Phys. Rev. Ser. B, 1980, v. 21, p. 899.
54. Косов А. А., Царевский С. Л.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 2306.
55. Satoh K., Kitaoka Y., Yasuoka H., Takayanagi S., Sugawara T.— J. Phys. Soc. Japan, 1981, v. 50, p. 351.
56. Barnes R. G., Mössbauer R. L., Kankeleit E., Poindexter J. M.— Phys. Rev. Ser. A, 1964, v. 136, p. 175.
57. Аухадеев Ф. Л., Жданов Р. Ш., Теплов М. А., Терпиловский Д. Н.— В кн.: Парамагнитный резонанс.— Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1983, вып. 19, с. 3.
58. Абрагам А. Ядерный магнетизм.— М.: ИЛ, 1963.
59. Ацаркин В. А. Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках.— М.: Наука, 1980.
60. Kubo R., Tomita K. J.— J. Phys. Soc. Japan, 1954, v. 9, p. 888.
61. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
62. Абрагам А., Блинн Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов.— М.: Мир, т. 1, 1972; т. 2, 1973.
63. Bleaney B.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1980, v. 370, p. 313.
64. Аухадеев Ф. Л., Валеев И. И., Конов И. С., Скребнев В. А., Теплов М. А.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 235.
65. Абдулсабиров Р. Ю., Конов И. С., Кораблева С. Л., Луккин С. Н., Тагиров М. С., Теплов М. А.— ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 1023.
66. Конов И. С., Теплов М. А.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 1114.
67. Амцнов Л. К., Тагиров М. С., Теплов М. А.— ЖЭТФ, 1980, т. 71, с. 1322.
68. Поффе В. А., Андроненко С. И., Бондарь И. А., Мезенцева Л. П., Бажан А. Н., Базан Ч.— Письма ЖЭТФ, 1981, т. 34, с. 586.
69. Альтшулер С. А., Кудряшов А. А., Теплов М. А., Терпиловский Д. Н.— Ibidem, 1982, т. 35, с. 239.
70. Scott P. L., Stapleton H. J., Wainstein C.— Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 137, p. 71.
71. Егоров А. В., Еремин М. В., Тагиров М. С., Теплов М. А.— ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 2375.
72. Кудряшов А. А., Кораблева С. Л., Тагиров М. С., Теплов М. А.— ФТТ, 1983, т. 25, с. 1887.
73. Егоров А. В., Кудряшов А. А., Тагиров М. С., Теплов М. А.— ФТТ, 1985, т. 26, с. 2223.

74. Теплов М. А.— ЖЭТФ, 1968, т. 55, с. 2145.
75. Еремин М. В., Конов И. С., Теплов М. А.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 569.
76. Антипин А. А., Конов И. С., Кораблева С. Л., Рахматуллин Р. М., Тагиров М. С., Теплов М. А., Федий А. А.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 111.
77. Аминов Л. К., Тагиров М. С., Теплов М. А.— ЖЭТФ, 1982, т. 82, с. 224.
78. Аминов Л. К., Кудряшов А. А., Теплов М. А.— *Ип*<sup>57</sup>, с. 64.
79. Аминов Л. К., Кудряшов А. А., Тагиров М. С., Теплов М. А.— ЖЭТФ, 1984, т. 86, с. 1791.
80. Andres K.— *Cryogenics*, 1978, v. 18, p. 473.
81. Andres K., Darack S.— *Physica, Ser. B + C*, 1977, v. 86—88, p. 1071.
82. Robell F.— *Ibidem. Ser. B*, 1982, v. 109—110, p. 1485.
83. Kubota M., Mueller R. M., Buchal Ch., Chocholacs H., Owers-Bradley J. R., Robell F.— *Phys. Rev. Lett.*, 1983, v. 51, p. 1382.
84. Suzuki H., Nambudripad N., Bleaney B., Allsop A. L., Bowden G. J., Campbell I. A., Stone N. J.— *J. de Phys.*, 1978, t. 39, p. C6-800.
85. Егоров А. В., Аухадеев Ф. Л., Тагиров М. С., Теплов М. А.— Письма ЖЭТФ, 1984, т. 39, с. 480.
86. Broach R. W., Williams J. M., Felcher G. P., Hinks D. G.— *Acta Cryst. Ser. B*, 1979, v. 35, p. 2317.
87. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп.— М.: Наука, 1972.
88. Бурштейн А. И. Квантовая кинетика. Ч. 1.— Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 1968.
89. Вайсфельд М. П.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 737.
90. Thoma R. E., Brunton G. D., Реннеман R. A., Кеепан Т. К.— *Inorg. Chem.*, 1970, v. 9, p. 1096.  
Иванова И. А., Морозов А. М., Петрова М. А., Подколзина И. Г.— Изв. АН СССР. Сер. «Неорганические материалы», 1975, т. 11, с. 2175.
91. Буишвили Л. Л.— ЖЭТФ, 1965, т. 49, с. 1868.
92. Хуцишвили Г. Р.— УФН, 1968, т. 96, с. 441.
93. Abragam A., Goldman M.— *Rept. Progr. Phys.*, 1978, v. 41, p. 395.
94. Borghini M.— *Phys. Rev. Lett.*, 1966, v. 16, p. 318.
95. Бумагина Л. А., Кротов В. И., Малкин Б. З., Хасанов А. Х.— ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 1543.
96. Аминов Л. К.— В кн.: Спектроскопия кристаллов.— Л.: Наука, 1978, с. 116.
97. Bleaney B., Briggs G. A. D., Gregg J. F., Swallow G. H., Weaver J. M. R.— *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 1983, v. 388, p. 479.
98. Аминов Л. К.— ФТТ, 1981, т. 23, с. 2167.
99. Huiku M. T., Laponen M. T.— *Phys. Rev. Lett.*, 1982, v. 49, p. 1288.
100. Roinel J., Bouffard V., Bachella G. L., Pinot M., Mériel P., Roubeau P., Avenel O., Goldman M., Abragam A.— *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 41, p. 1572.
101. Hammel P. C., Roukes M. L., Hu Y., Gramila T. J., Mamiya T., Richardson R. C.— *Ibidem*, 1983, v. 51, p. 21.